

# BEST AVAILABLE COPY

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
3. Januar 2002 (03.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/00773 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: C08J 5/22

[DE/DE]; Asternweg 11, 73760 Ostfildern (DE). ZHANG, Wei [CN/DE]; 70569 Stuttgart (DE). TANG, Chy-Ming [DE/DE]; Hölderlinstrasse 11, 69469 Weinheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/05826

(22) Internationales Anmeldedatum:  
21. Mai 2001 (21.05.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 24 575.7 19. Mai 2000 (19.05.2000) DE  
100 54 233.6 2. November 2000 (02.11.2000) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): UNIVERSITÄT STUTTGART INSTITUT FÜR CHEMISCHE VERFAHRENSTECHNIK [DE/DE]; Böblinger Str. 72, 70199 Stuttgart (DE).

Veröffentlicht:

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KERRES, Jochen

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POLYMERS AND POLYMER MEMBRANES COVALENTLY CROSS-LINKED BY SULPHINATE ALKYLATION

(54) Bezeichnung: KOVALENT VERNETZTE POLYMERE UND POLYMERMEMBRANEN VIA SULFINATALKYLIERUNG

(57) Abstract: The invention relates to a covalently cross-linked polymer or polymer membrane consisting of one or more polymers, which can bear the following functional groups (M=Hal (F, Cl, Br, I), OR, NR<sub>2</sub>; R=alkyl, hydroxyalkyl, aryl; (Me=H, Li, Na, K, Cs, or other metal cations or ammonium ions); a) precursors of cation exchange groups: SO<sub>2</sub>M and/or POM<sub>2</sub> and/or COM b) sulphinate groups SO<sub>2</sub>Me and which can be covalently cross-linked using the following organic compounds: a) di, tri or oligofunctional haloalkanes or haloaromatics, which have been reacted with sulphinate groups SO<sub>2</sub>Me, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymer/in the polymer blend/in the polymer membrane (Y=cross-linking bridges, X=Hal (F, Cl, Br, I), OR, Y=(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>; -arylene-; -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-arylene-; CH<sub>2</sub>arylene-CH<sub>2</sub>-, x=3-12); polymer-SO<sub>2</sub>Y-SO<sub>2</sub>-polymer and/or b) compounds containing the following groups: Hal-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NHR, one side of which (Hal-) has been reacted with sulphinate groups SO<sub>2</sub>ME and the other side (-NHR) with SO<sub>2</sub>M groups, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymer/in the polymer blend/in the polymer membrane: polymer-SO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NR-SO<sub>2</sub>-polymer and/or c) compounds containing the following groups: NHR-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NHR, which have been reacted with sulphinate groups SO<sub>2</sub>Me, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymer/in the polymer blend/in the polymer membrane: polymer-SO<sub>2</sub>NR-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NR-SO<sub>2</sub>-polymer.

WO 02/00773 A2

(57) Zusammenfassung: Kovalent vernetztes Polymer oder kovalent vernetzte Polymermembran, bestehend aus einem oder mehreren Polymeren, die die folgenden funktionellen Gruppen tragen können (M=Hal (F, Cl, Br, I), OR, NR<sub>2</sub>; R=Alkyl, Hydroxyalkyl, Aryl; (Me=H, Li, Na, K, Cs, oder andere Metallkationen oder Ammoniumionen); a) Vorstufen von Kationenaustauschergruppen; SO<sub>2</sub>M und/oder POM<sub>2</sub> und/oder COM; b) Sulfinatgruppen SO<sub>2</sub>Me und die mittels folgenden organischen Verbindungen kovalent vernetzt sein können: a) di- tri- oder oligofunktionellen Halogenalkanen oder Halogenaromaten, die mit Sulfinatgruppen SO<sub>2</sub>Me zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind (Y=Vernetzungsbrücke, X=Hal (F, Cl, Br, I), OR, Y=-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>; -Arylen-; -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-Arylen-; CH<sub>2</sub>Arylen-CH<sub>2</sub>-, x=3-12); Polymer-SO<sub>2</sub>Y-SO<sub>2</sub>-Polymer und/oder b) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: Hal-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NHR, die auf der einen Seite (Hal-) mit Sulfinatgruppen SO<sub>2</sub>Me zur Reaktion gebracht worden waren, und auf der anderen Seite (-NHR) mit SO<sub>2</sub>M-Gruppen, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NR-SO<sub>2</sub>-Polymer und/oder c) Verbindungen, die folgenden Gruppen enthalten: NHR-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NHR, die mit SO<sub>2</sub>Me-Gruppen zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO<sub>2</sub>NR-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NR-SO<sub>2</sub>-Polymer.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

# KOVALENT VERNETZTE POLYMERE UND POLYMERMEMBRANEN VIA SULFINATALKYLIERUNG

## BESCHREIBUNG

### *Stand der Technik*

Der Autor dieser Patentanmeldung hat ein neues Verfahren zur Herstellung von kovalent vernetzten Ionomermembranen entwickelt, das beruht auf einer Alkylierungsreaktion von Sulfinatgruppen enthaltenden Polymeren, Polymerblends und Polymer(blend)membranen (J. Kerres, W. Cui, W. Schnurnberger: "Vernetzung von modifizierten Engineering Thermoplasten", Deutsches Patent 196 22 337.7 (Anmeldung vom 4. 6. 1996), Deutsches Patentamt (1997) "Reticulation de Matériaux Thermoplastiques Industriels Modifiés", Französisches Patent F 97 06706 vom 30.05.1997). Vorteil des kovalenten Netzwerks ist seine Hydrolysebeständigkeit auch bei höheren Temperaturen. Nachteil der in der obigen Erfindung beschriebenen ionenleitfähigen, kovalent vernetzten Polymere und Polymerblends ist es, daß bei der Alkylierung der Sulfinatgruppen während der Membranbildung ein hydrophobes Netzwerk entsteht, das mit der ionenleitfähigen Polymer(blend)komponente, beispielsweise einem sulfonierten Polymer Polymer-SO<sub>3</sub>Me z. T. unverträglich ist, so daß eine inhomogene Polymer(blend)morphologie generiert wird, die die mechanische Stabilität herabsetzt (Versprödung bei Austrocknung!) und die auch eine vollständige Vernetzung wegen partieller Entmischung von Sulfinatphase und Sulfonatphase verhindert.

### *Beschreibung*

Somit ist es Aufgabe der Erfindung, neue kovalent vernetzte Polymere/Membranen bereitzustellen, bei denen die kovalent vernetzte Polymer(blend)komponente mit der ionenleitfähigen Polymer(blend)komponente gut verträglich ist.

Diese Aufgabe wird durch die Bereitstellung von Membranen gemäß Anspruch 1 gelöst.

Weiterhin trägt das erfindungsgemäße Verfahren zur Lösung dieser Aufgabe bei.

Hierbei wird eine Polymerlösung hergestellt, welche Polymere enthält, die folgende funktionelle Gruppen enthalten:

- Sulfinatgruppen -SO<sub>2</sub>Me
- Sulfochloridgruppen und/oder andere Vorstufen von Kationenaustauscherguppen

Außerdem wird der Polymerlösung ein bi- oder oligofunktioneller Alkylierungsvernetzer (typischerweise ein  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkan) und gegebenenfalls ein sek. Diaminvernetzer NHR-

$(CH_2)_x-NHR$  zugesetzt. Die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken erfolgt während der Membranbildung bei der Abdampfung des Lösungsmittels durch Alkylierung der Sulfinatgruppen und gegebenenfalls Sulfonamidbildung via Reaktion der im Polymer vorhandenen Sulfohalogenidgruppen mit den sek. Aminogruppen des Diaminvernetzers. Während der an die Membranbildung anschließenden sauren und/oder basischen und/oder neutral wässrigen Nachbehandlung der Membranen werden die Vorstufen der Kationenaustauschergruppierungen zu Kationenaustauschergruppen hydrolysiert.

In Abb. 1 ist die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei Blends aus sulfochloriertem Polymer und sulfiniertem Polymer schematisch dargestellt, in Abb. 2 die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei einem Polymer, das sowohl Sulfinat- als auch Sulfochloridgruppen enthält.

Die erfindungsgemäße Composites bestehen aus Polymeren mit folgenden funktionellen Gruppen:

Nach der Membranherstellung, vor der Hydrolyse:

- $-SO_2M$  und/oder  $POM_2$  und/oder  $-COM$  ( $M=Hal$  (F, Cl, Br, I), OR,  $NR_2$ ;  $R=Alkyl$ , Hydroxyalkyl, Aryl)
- Vernetzungsbrücken:
  - a) Polymer- $SO_2-Y-SO_2$ -Polymer
  - gegebenenfalls:
    - b) Polymer- $SO_2-Y'-NR-SO_2$ -Polymer
    - c) Polymer- $SO_2-NR-Y''-NR-SO_2$ -Polymer

Nach der Hydrolyse:

- $-SO_3M-$ ,  $-PO_3M_2-$ ,  $-COOM$ -Gruppen
- o. g. Vernetzungsbrücken

Durch die kovalente Vernetzung der Sulfinatpolymere im Gemisch mit Vorstufen von Kationenaustauscherpolymeren wird eine bessere Vermischung der Blendphasen und damit auch ein höherer Vernetzungsgrad erreicht, was sich in einer besseren mechanischen Stabilität des resultierenden Polymerfilms äußert, verglichen mit kovalent vernetzten Polymer(blend)filmen aus Kationenaustauscherpolymeren und polymeren Sulfinaten. Durch die gezielte Einbeziehung einer aminogruppenhaltigen Vernetzungskomponente, die mit den Vorstufen der Kationenaustauschergruppen reagiert, in das Polymernetzwerk wird eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erzielt.

Anwendungsbeispiele

Im folgenden soll die Erfindung durch zwei Beispiele näher erläutert werden. Die Massen/Volumina der eingesetzten Komponenten sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

1. Vorschrift zur Membranherstellung

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,8 meq SO<sub>2</sub>Cl/g) und PSUSO<sub>2</sub>Li (IEC=1,95 meq SO<sub>2</sub>Li/g) (Polymerstrukturen siehe Abb. 2) werden in N-Methylpyrrolidinon (NMP) aufgelöst. Danach wird zur Lösung der Vernetzer  $\alpha,\omega$ -Diiodbutan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast. Ein dünner Film der Polymerlösung wird auf einer Glasplatte ausgerakelt. Die Glasplatte wird in einen Vakuumtrockenschrank gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schließlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank entnommen und abgekühlt. Der Polymerfilm wird unter Wasser von der Glasplatte abgelöst und zuerst in 10%iger Salzsäure und dann in vollentsalztem Wasser bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Stunden hydrolysiert/nachbehandelt.

2. Eingesetzte Mengen der Reaktanten und Charakterisierungsergebnisse

Tab. 1: Eingesetzte Mengen der Reaktanten und Charakterisierungsergebnisse

Membran	NMP [g]	PSU-SO <sub>2</sub> Cl [g]	PSU-SO <sub>2</sub> Li [g]	Vernetzer [ml]	IEC [meq/g]	Quellung [%]	R <sub>sp</sub> <sup>H+</sup> [Ωcm]
wz10	10	1	1	0,3	0,2	19,3	337,6
<del>wz13</del>	<del>10</del>	<del>1</del>	<del>0,4</del>	<del>0,12</del>	<del>0,85</del>	<del>18,3</del>	<del>15,2</del>
wz14	10	1	0,3	0,09	0,56	8,6	62,6
wz15	10	1	0,2	0,06	0,7	13	36,14
wz16	10	1*	1*	0,3	0,75	11,7	31,6

\* 2 SO<sub>2</sub>Cl-Gruppen pro PSU-Wiederholungseinheit

**Teil 2 der Anmeldung:****KOVALENT VERNETZTE KOMPOSITMEMBRANEN****STAND DER TECHNIK**

Die der vorliegenden Zusatzanmeldung zugrunde liegende Erfindung betrifft eine Weiterbildung bzw. Alternative zur deutschen Patentstammanmeldung DE10024575.7 (Kovalent vernetzte Polymere und Polymermembranen via Sulfinatalkylierung).

Auf den Inhalt dieser früheren deutschen Anmeldung DE 10024575.7 wird hiermit ausdrücklich bezug genommen.

Den Produkten bzw. Verfahren nach dieser vorerwähnten Stammanmeldung haften jedoch folgende Nachteile an:

Membranen, die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellt werden, benötigen für den Betrieb in der Wasserstoffbrennstoffzelle immer noch befeuchtete Gase. Befeuchtet man die Gase nicht, trocknet die Membran aus und die Protonenleitfähigkeit nimmt sehr stark ab.

Zur Lösung dieses Problems wird bei der vorliegenden Anmeldung vorgeschlagen, insbesondere in ein kovalentes Netzwerk nach der Stammanmeldung funktionalisierte und nicht funktionalisierte Gerüst- und Schichtsilikate hinzuzugeben.

In der Stammanmeldung ist lediglich beschrieben, daß Polymere in das kovalente Netzwerk eingebaut werden. Bei der Verwendung von funktionalisierten Schicht- und/oder Gerüstsilikaten wurde überraschend festgestellt, daß die an das Schicht- und/oder Gerüstsilikat gebundenen niedermolekulare funktionelle Gruppen tragenden Verbindungen, während des Einsatzes der Membran, besonders im Anwendungsfall der Wasserstoffbrennstoffzelle, nicht oder nur mäßig ausgetragen werden. Dies ermöglicht eine Erhöhung der Konzentration an ionenleitenden Gruppen innerhalb des kovalenten Netzwerkes, ohne daß dabei wie sonst üblich sich die mechanischen Eigenschaften der Membran sehr stark verschlechtern (Versprödung oder starke Quellung). Es ist im Extremfall sogar dadurch möglich auf den Einsatz von eingeschlossenen ionenleitenden Polymeren im kovalenten Netzwerk vollständig zu verzichten. Die Ionenleitung findet dann ausschließlich über die funktionellen Gruppen tragenden Silikate statt.

Mit der vorliegenden Erfindung wurde somit das Problem der Austrocknung der Membranen und der beschränkten Anzahl der ionenleitenden Gruppen innerhalb der Membran zu einem nicht unerheblichen Teil entschärft.

Somit ist es Aufgabe der Erfindung, neue kovalent vernetzte Polymere/Membranen bereitzustellen, die auch im Betrieb mit nicht oder nur gering befeuchteten Gasen eine Protonenleitfähigkeit besitzen. Darüber hinaus ist es eine weitere Aufgabe niedermolekulare funktionalisierte Verbindungen so in das kovalente Netzwerk, gekoppelt an ein Silikat, einzufügen, daß sie über einen technisch anwendbaren Zeitraum in der Membran verbleiben.

Weiterhin trägt das erfindungsgemäße Verfahren zur Lösung dieser Aufgabe bei.

#### Erfindungsbeschreibung:

Der nachfolgende Text nimmt ausdrücklich bezug auf die Stammanmeldung DE10024575.7 :

Es wird eine Mischung in einem geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise einem aprotischen, hergestellt, welche Polymere und funktionalisierte Gerüst- und/oder Schichtsilikate und gegebenenfalls niedermolekulare Verbindungen enthält.

Die Mischung enthält Polymere und folgende funktionelle Gruppen:

- Sulfinatgruppen  $\text{SO}_2\text{Me}$  (Me= ein oder mehrwertiges Metallkation).
- Sulfochloridgruppen : und/oder andere Vorstufen von Kationenaustauscherguppen . . .

Außerdem wird der Mischung, vorzugsweise Polymerlösung ein bi- oder oligofunktioneller Alkylierungsvernetzer (typischerweise ein  $\alpha,\omega$ -Dihalogenan) und gegebenenfalls ein sek. Diaminvernetzer  $\text{NHR}-(\text{CH}_2)_x-\text{NHR}$  zugesetzt. Die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken erfolgt während der Membranbildung bei der Abdampfung des Lösungsmittels durch Alkylierung der Sulfinatgruppen und gegebenenfalls Sulfonamidbildung via Reaktion der im Polymer vorhandenen Sulfohalogenidgruppen mit den sek. Aminogruppen des Diaminvernetzers. Während der an die Membranbildung anschließenden sauren und/oder basischen und/oder neutral wässrigen Nachbehandlung der Membranen werden die Vorstufen der Ionenaustauscherguppierungen zu Ionenaustauscherguppen hydrolysiert bzw. oxidiert.

In Abb. 1 ist beispielhaft die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei Blends aus sulfochloriertem Polymer und sulfiniertem Polymer schematisch dargestellt, in Abb. 2 die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei einem Polymer, das sowohl Sulfinat- als auch Sulfochloridgruppen enthält.

Die erfindungsgemäße Composites bestehen aus Polymeren, mit folgenden funktionellen Gruppen:

Nach der Membranherstellung, vor der Hydrolyse:

- $\text{SO}_2\text{M}$  und/oder  $\text{POM}_2$  und/oder  $\text{COM}$  ( $\text{M}=\text{Hal}$  (F, Cl, Br, I), OR,  $\text{NR}_2$ ;  $\text{R}=\text{Alkyl}$ , Hydroxyalkyl, Aryl)
- Vernetzungsbrücken:
  - a) Polymer- $\text{SO}_2$ -Y- $\text{SO}_2$ -Polymergegebenenfalls:
  - b) Polymer- $\text{SO}_2$ -Y'-NR- $\text{SO}_2$ -Polymer
  - c) Polymer- $\text{SO}_2$ -NR-Y''-NR- $\text{SO}_2$ -Polymer

Nach der Hydrolyse:

- $-\text{SO}_3\text{M}$ -,  $-\text{PO}_3\text{M}_2$ -,  $-\text{COOM}$ -Gruppen
- o. g. Vernetzungsbrücken

Durch die kovalente Vernetzung der Sulfinatpolymere im Gemisch mit Vorstufen von Ionenaustauscherpolymeren, besonders Kationenaustauscherpolymeren, in Anwesenheit von funktionalisierten Schicht- und/oder Gerüstsilikaten wird eine bessere Vermischung der Blendphasen und damit auch ein höherer Vernetzungsgrad erreicht, was sich in einer besseren mechanischen Stabilität des resultierenden Polymerfilms äußert, verglichen mit kovalent vernetzten Polymer(blend)filmen aus Kationenaustauscherpolymeren und polymeren Sulfinaten. Durch die gezielte Einbeziehung einer aminogruppenhaltigen Vernetzungskomponente, die mit den Vorstufen der Kationenaustauschergruppen reagiert, in das Polymernetzwerk wird eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erzielt.

Durch den Einbau von funktionalisierten Gerüst- und/oder Schichtsilikaten in das kovalente Netzwerk während der Membranbildung wird die Wasserhaltefähigkeit der Membran erhöht. Die funktionellen Gruppen, die aus der Oberfläche des funktionalisierten Gerüst- oder Schichtsilikates herausragen verändern zudem die Eigenschaften der Membran entsprechend ihrer Funktionalität.

#### Beschreibung des anorganischen Füllstoffes:

Ist der anorganische aktive Füllstoff ein Schichtsilikat, so ist er auf der Basis von Montmorillonit, Smectit, Illit, Sepiolit, Palygorskit, Muscovit, Allevaridit, Amesit, Hectorit, Talkum, Fluorhectorit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Bentonit, Glimmer, Vermiculit, Fluorvermiculit, Halloysit, Fluor enthaltende synthetische Talkumtypen oder Mischungen aus zwei oder mehr der genannten Schichtsilikate. Das



Schichtsilikat kann delaminiert oder pillartiert sein. Besonders bevorzugt wird Montmorillonit.

Der Gewichtsanteil des Schichtsilikates kann allgemein von 1 bis 80 Prozent betragen, besonders von 2 bis 30 Gew.% und speziell von 5 bis 20% Gew..

Ist der funktionalisierte Füllstoff, besonders Zeolithe und Vertreter der Beidelithreihe und Bentonite, die einzige ionenleitende Komponente, so ist sein Gewichtsanteil allgemein zwischen 5 bis 80%, besonders zwischen 20 und 70% und speziell im Bereich von 30 bis 60% Gew..

#### Beschreibung des funktionalisierten Schichtsilikates:

Unter einem Schichtsilikat versteht man im allgemeinen Silikate, in welchen die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder in zweidimensionalen unendlichen Netzwerken verbunden sind. (Die empirische Formel für das Anion lautet  $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$ ). Die einzelnen Schichten sind durch die zwischen ihnen liegenden Kationen miteinander verbunden, wobei meistens als Kationen Na, K, Mg, Al oder/und Ca in den natürlich vorkommenden Schichtsilikaten vorliegen.

Unter einem delaminierten funktionalisiertem Schichtsilikat sollen Schichtsilikate verstanden werden, bei welchen durch Umsetzung mit sogenannten Funktionalisierungsmitteln die Schichtabstände zunächst vergrößert werden. Die Schichtdicken derartiger Silikate vor der Delaminierung betragen üblicherweise von 5 bis 100 Angström, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 8 bis 20 Angström. Zur Vergrößerung der Schichtabstände (Hydrophobierung) werden die Schichtsilikate (vor der Herstellung der erfindungsgemäßen Komposite) mit sogenannten funktionalisierenden Hydrophobierungsmitteln umgesetzt, welche oft auch als Oniumionen oder Oniumsalze bezeichnet werden.

Die Kationen der Schichtsilikate werden durch organische funktionalisierende Hydrophobierungsmittel ersetzt, wobei durch die Art des organischen Restes die gewünschten Schichtabstände eingestellt werden können, die sich nach der Art des jeweiligen funktionalisierenden Moleküls oder Polymeren, welches in das Schichtsilikat eingebaut werden soll, richten.

Der Austausch der Metallionen oder der Protonen kann vollständig oder teilweise erfolgen. Bevorzugt ist ein vollständiger Austausch der Metallionen oder Protonen.

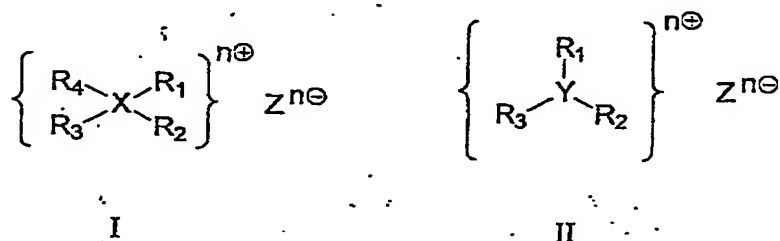
Die Menge der austauschbaren Metallionen oder Protonen wird üblicherweise in

Milliäquivalent (meq) pro 1 g Gerüst- oder Schichtsilikat angegeben und als Ionenaustauscherkapazität bezeichnet.

Bevorzugt sind Schicht- oder Gerüstsilikate mit einer Kationenaustauscherkapazität von mindestens 0,5, vorzugsweise 0,8 bis 1,3 meq/g.

Geeignete organische funktionalisierende Hydrophobierungsmittel leiten sich von Oxonium-, Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumionen ab, welche einen oder mehrere organische Reste tragen können.

Als geeignete funktionalisierende Hydrophobierungsmittel seien solche der allgemeinen Formel I und/oder II genannt:



Wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R1, R2, R3, R4 unabhängig voneinander Wasserstoff, einen geradkettigen verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20 C-Atomen, welcher gegebenenfalls mindestens eine funktionelle Gruppe trägt oder 2 der Reste miteinander verbunden sind, insbesondere zu einem heterocyclischen Rest mit 5 bis 10 C-Atomen besonders bevorzugt mit einem und mehr N-Atomen.

X für Phosphor oder Stickstoff, oder Kohlenstoff

Y für Sauerstoff oder Schwefel,

n für eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 und

Z für eine Anion steht.

Geeignete funktionelle Gruppen sind Hydroxyl-, Nitro- oder Sulfogruppen, wobei Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen besonders bevorzugt sind. Ebenso sind besonders bevorzugt Sulfochlorid- und Carbonsäurechloride.

Geeignete Anionen Z leiten sich von Protonen liefernden Säuren, insbesondere Mineralsäuren ab, wobei Halogene wie Chlor, Brom, Fluor, Iod, Sulfat, Sulfonat, Phosphat, Phosphonat, Phosphit und Carboxylat, insbesondere Acetat bevorzugt sind. Die als Ausgangsstoffe verwendeten Schichtsilikate werden in der Regel in Form einer Suspension umgesetzt. Das bevorzugte Suspendierungsmittel ist Wasser, gegebenenfalls in Mischung mit Alkoholen, insbesondere niederen Alkoholen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen. Ist das funktionalisierende Hydrophobierungsmittel nicht wasserlöslich, so wird das Lösungsmittel bevorzugt indem es sich löst. Besonders ist dies dann ein aprotisches Lösungsmittel. Weitere Beispiele für Suspendierungsmittel sind Ketone und Kohlenwasserstoffe. Gewöhnlich wird ein mit Wasser mischbares Suspendierungsmittel bevorzugt. Bei der Zugabe des Hydrophobierungsmittel zum Schichtsilikat tritt ein Ionenaustausch ein, wodurch das Schichtsilikat überlicherweise aus der Lösung ausfällt. Das als Nebenprodukt des Ionenaustausch entstehende Metallsalz ist vorzugsweise wasserlöslich, so daß das hydrophobierte Schichtsilikat als kristalliner Feststoff durch z.B. Abfiltrieren abgetrennt werden kann.

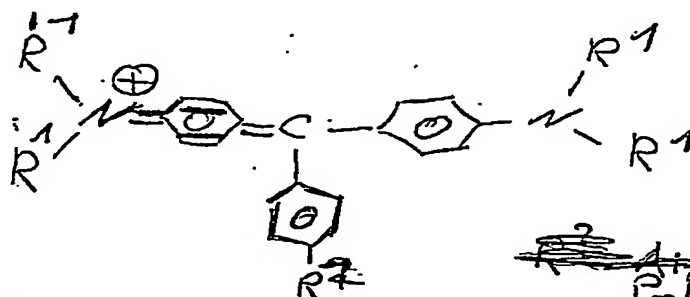
Der Ionenaustausch ist von der Reaktionstemperatur weitgehend unabhängig. Die Temperatur liegt vorzugsweise über dem Kristallisationspunkt des Mediums und unter seinem Siedepunkt. Bei wäßrigen Systemen liegt die Temperatur zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen 40 und 80°C.

Für Kationen- und Anionenaustauscherpolymer sind Alkylammoniumionen bevorzugt, besonders dann wenn als funktionelle Gruppe zusätzlich noch ein Carbonsäurechlorid oder Sulfonsäurechlorid an demselben Molekül vorhanden ist. Die Alkylammoniumionen sind über übliche Methylierungsreagenzien, wie Methyljodid erhältlich. Geeignete Ammoniumionen sind omega-Aminocarbonsäuren, besonders bevorzugt sind omega-Aminoarylsulfonsäuren und die omega-Alkylaminosulfonsäuren. Die omega-Aminoarylsulfonsäuren und die omega-Alkylaminosulfonsäuren sind erhältlich mit üblichen Mineralsäuren, beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder aus Methylierungsreagenzien wie Methyljodid.

Weitere bevorzugte Ammoniumionen sind Pyridin- und Laurylammoniumionen. Nach der Hydrophobierung weisen die Schichtsilikate im allgemeinen einen Schichtabstand von 10 bis 50 Angström, vorzugsweise von 13 bis 40 Angström auf. Das hydrophobierte und funktionalisierte Schichtsilikat wird von Wasser durch Trocknen befreit. Im allgemeinen enthält das so behandelte Schichtsilikat noch einen

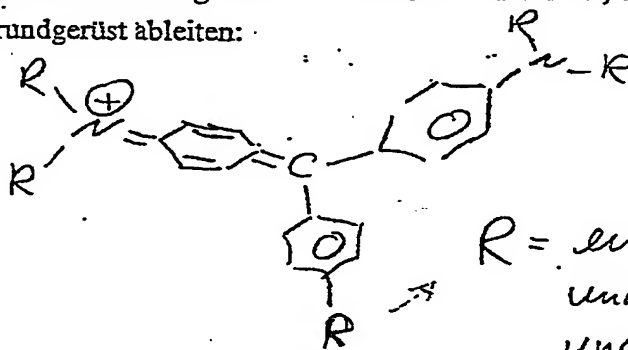
Restwassergehalt von 0-5 Gew. % Wasser. Anschließend kann das hydrophobierte Schichtsilikat als Suspension in einem möglichst wasserfreien Suspensionsmittel mit den erwähnten Polymeren gemischt werden und zu einer Membran weiterverarbeitet werden.

Eine speziell bevorzugte Funktionalisierung der Gerüst- und/oder Schichtsilikate erfolgt allgemein mit modifizierten Farbstoffen oder deren Vorstufen, besonders mit Triphenylmethanfarbstoffen. Sie haben die allgemeine Formel:



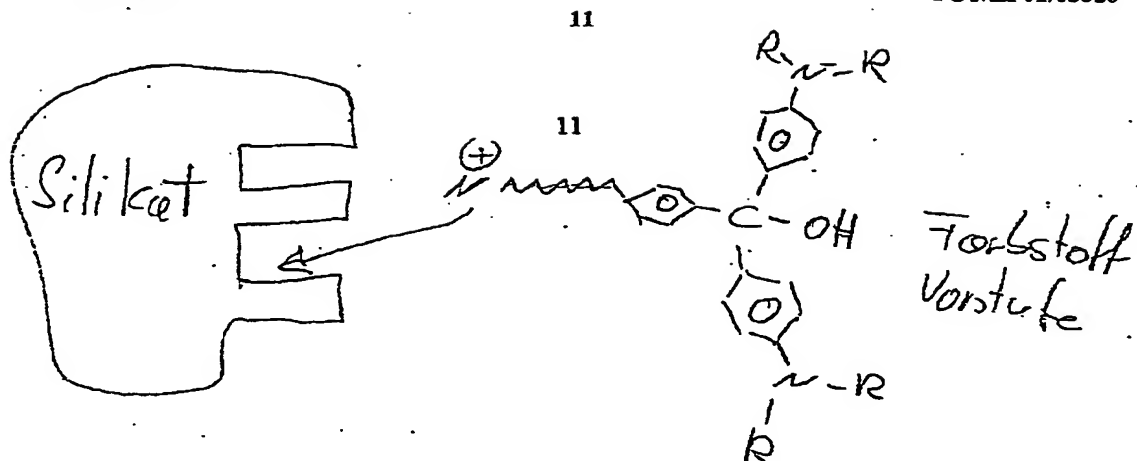
$R^1 = \text{Alkyl (besonders } CH_3; C_2H_5)$

In der vorliegenden Erfindung werden Farbstoffe verwendet, die sich von dem folgendem Grundgerüst ableiten:

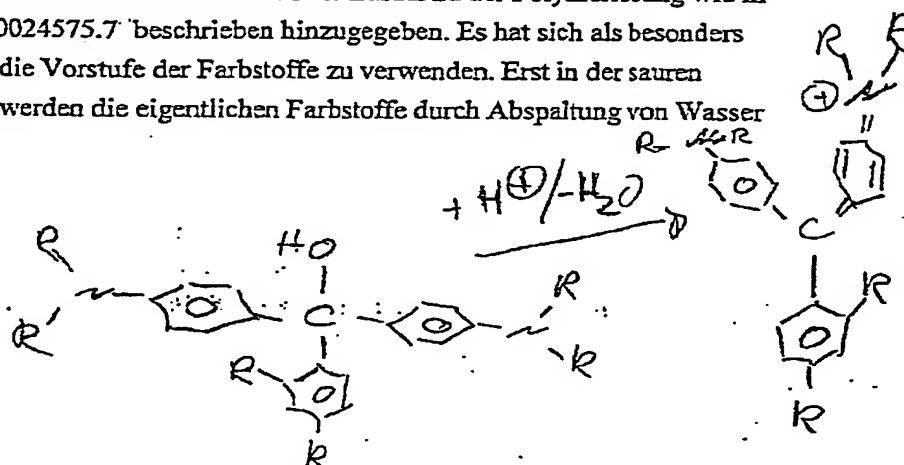


$R = \text{enthält } C_1 - C_{20},$   
und 0-4 N-Atome,  
und 0-3 S-Atome,  
~~und~~ R kann positiv geladen sein.

Zur Funktionalisierung des Schichtsilikates wird der Farbstoff oder seine reduzierte Vorstufe in einem aprotischen Lösungsmittel (z.B. Tetrahydrofuran, DMAc, NMP) zusammen mit dem Silikat ausreichend in einem Gefäß gerührt. Nach ca. 24 Stunden ist der Farbstoff bzw. die Vorstufe in die Kavitäten des Schichtsilikates interkaliert. Die Interkalation muß von der Art sein, daß die ionenleitende Gruppe an der Oberfläche des Silikatpartikels sich befinden. Die nachfolgende Abbildung zeigt schematisch den Vorgang.



Das so funktionalisierte Schichtsilikat wird als Zusatz zu der Polymerlösung wie in Anmeldung DE10024575.7 beschrieben hinzugegeben. Es hat sich als besonders günstig erwiesen die Vorstufe der Farbstoffe zu verwenden. Erst in der sauren Nachbehandlung werden die eigentlichen Farbstoffe durch Abspaltung von Wasser gebildet.



Im Falle der Triphenylmethanfarbstoffe wurde dabei überraschend festgestellt, daß eine Protonenleitung, in den daraus hergestellten Membranen unterstützt wird. Ob es sich sogar um eine wasserfreie Protonenleitung handelt kann nicht mit ausreichender Sicherheit gesagt werden. Sind die Farbstoffe nicht an das Silikat gebunden, liegen sie also in freier Form in der Membran vor, so werden sie bereits nach kurzer Zeit mit dem Reaktionswasser in der Brennstoffzelle ausgetragen.

Erfindungsgemäß werden die Sulfonatgruppen enthaltenden Polymermischungen aus der oben angeführten Stammanmeldung, besonders bevorzugt die thermoplastischen funktionalisierten Polymere (Ionomere) zu der Suspension der hydrophobierten

Schichtsilikate gegeben. Dies kann in bereits gelöster Form erfolgen oder die Polymere werden in der Suspension selbst in Lösung gebracht. Allgemein ist der Anteil der Schichtsilikate zwischen 1 und 70 Gew.%. Besonders zwischen 2 und 40 Gew. % und speziell zwischen 5 und 15 Gew. %.

Eine weitere Verbesserung gegenüber der Stammanmeldung ist die zusätzliche Einmischung von Zirkonylchlorid ( $\text{ZrOCl}_2$ ) in die Membranpolymerlösung und in die Kavitäten der Schicht- und/oder Gerüstsilikate. Erfolgt die Nachbehandlung der Membran in Phosphorsäure, so fällt in unmittelbarer Nähe des Silikat Kornes in der Membran schwerlösliches Zirkonphosphat aus. Zirkonphosphat zeigt im Betrieb der Brennstoffzelle eine Eigenprotonenleitfähigkeit. Die Protonenleitfähigkeit funktioniert über die Bildung der Hydrogenphosphate als Zwischenschritte und ist Stand der Technik. Das gezielte Einbringen in direkter Nähe eines Wasserspeichers (Silikate) ist neu.

#### 1. Ausführungsbeispiel zur Membranherstellung

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,8 meq  $\text{SO}_2\text{Cl/g}$ ) und  $\text{PSUSO}_2\text{Li}$  (IEC=1,95 meq  $\text{SO}_2\text{Li/g}$ ) (Polymerstrukturen siehe Abb. 2) und mit Triphenylmethanfarbstoff funktionalisierter Montmorillonit werden in N-Methylpyrrolidinon (NMP) aufgelöst. Danach wird zur Lösung der Vernetzer  $\alpha,\omega$ -Diodbutan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast. Ein dünner Film der Polymerlösung wird auf einer Glasplatte ausgerakelt. Die Glasplatte wird in einen Vakuumtrockenschrank gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schließlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank entnommen und abgekühlt. Der Polymerfilm wird unter Wasser von der Glasplatte abgelöst und zuerst in 10%iger Salzsäure und dann in vollentsalztem Wasser bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Stunden hydrolysiert/nachbehandelt.

### 2. Ausführungsbeispiel

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,2 meq SO<sub>2</sub>Cl/g) und PSUSO<sub>2</sub>Li (IEC=1,95 meq SO<sub>2</sub>Li/g) und mit  $\alpha,\omega$ -Aminoalkylsulfochlorid behandelter Montmorillonit (mit nach außen zeigender Sulfochlorid-Gruppe) werden in N-Methylpyrrolidinon (NMP) aufgelöst. Danach wird zur Lösung der Vernetzer  $\alpha,\omega$ -Diiodbutan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast und wie in Beispiel 1 zu einer Membran verarbeitet.

Diese Membran hat nach der Nachbehandlung einen höheren IEC als die Kontrolle ohne das funktionalisierte Schichtsilikat.

### 3. Ausführungsbeispiel

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,8 meq SO<sub>2</sub>Cl/g) und PSUSO<sub>2</sub>Li (IEC=1,95 meq SO<sub>2</sub>Li/g) (Polymerstrukturen siehe Abb. 2) und mit Zirkonylchlorid behandelter Montmorillonit werden in Dimethylsulfoxid (DMSO) aufgelöst.

Die Auflösung findet in folgender Reihenfolge statt: Zuerst wird Montmorillonit K10 in DMSO suspendiert und mit 10%Gew. Zirkonylchlorid bezogen auf die Gesamtmembranmenge versetzt. Danach werden die anderen Polymerkomponenten hinzugegeben. Danach wird zur Lösung der Vernetzer  $\alpha,\omega$ -Diiodbutan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast. Ein dünner Film der Polymerlösung wird auf einer Glasplatte ausgerakelt. Die Glasplatte wird in einen Vakuumtrockenschrank gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schließlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank entnommen und abgekühlt. Der Polymerfilm wird unter Phosphorsäure von der Glasplatte abgelöst und ca. 10 Stunden in Phosphorsäure bei einer Temperatur zwischen 30 und 90°C gelagert und danach gegebenenfalls noch in 10%iger Salzsäure und dann in vollentsalztem Wasser bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Stunden hydrolysiert/nachbehandelt.

## ANSPRÜCHE

von Teil 1 = 1002457\$-1

1. Kovalent vernetztes Polymer oder kovalent vernetzte Polymermembran, bestehend aus einem oder mehreren Polymeren, die die folgenden funktionellen Gruppen tragen können ( $M = \text{Hal}$  (F, Cl, Br, I), OR,  $\text{NR}_2$ ;  $R = \text{Alkyl}$ , Hydroxyalkyl, Aryl; ( $\text{Me} = \text{H}$ , Li, Na, K, Cs oder andere Metallkationen oder Ammoniumionen):
  - a) Vorstufen von Kationenaustauscherguppen:  $\text{SO}_2\text{M}$  und/oder  $\text{POM}_2$  und/oder  $\text{COM}$
  - b) Sulfonatgruppen  $\text{SO}_2\text{Me}$
 und die mittels folgenden organischen Verbindungen kovalent vernetzt sein können:
  - a) di- tri- oder oligofunktionellen Halogenalkanen oder Halogenaromaten, die mit Sulfonatgruppen  $\text{SO}_2\text{Me}$  zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind ( $Y = \text{Vernetzungsbrücke}$ ,  $X = \text{Hal}$  (F, Cl, Br, I), OR,  $Y = -(\text{CH}_2)_x-$ ; -Arylen-;  $-(\text{CH}_2)_x\text{-Arylen-}$ ;  $\text{CH}_2\text{-Arylen-CH}_2-$ ,  $x = 3-12$ ):  $\text{Polymer-SO}_2\text{-Y-SO}_2\text{-Polymer}$  und/oder
  - b) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten:  $\text{Hal-(CH}_2)_x\text{-NHR}$ , die auf der einen Seite ( $\text{Hal-}$ ) mit Sulfonatgruppen  $\text{SO}_2\text{Me}$  zur Reaktion gebracht worden waren, und auf der anderen Seite ( $\text{-NHR}$ ) mit  $\text{SO}_2\text{M}$ -Gruppen, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind:  $\text{Polymer-SO}_2\text{-(CH}_2)_x\text{-NR-SO}_2\text{-Polymer}$  und/oder
  - c) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten:  $\text{NHR-(CH}_2)_x\text{-NHR}$ , die mit  $\text{SO}_2\text{Me}$ -Gruppen zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind:  $\text{Polymer-SO}_2\text{-NR-(CH}_2)_x\text{-NR-SO}_2\text{-Polymer}$
2. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er aus folgenden Polymeren zusammengesetzt ist:
  - a) einem Polymer mit wenigstens  $\text{SO}_2\text{M}$ -Gruppen
  - b) einem Polymer mit wenigstens  $\text{SO}_2\text{Me}$ -Gruppen
3. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einem Polymer besteht, das folgende Gruppen enthält:  $\text{SO}_2\text{M}$ -Gruppen und  $\text{SO}_2\text{Me}$ -Gruppen.
4. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das die funktionellen Gruppen tragende Grundpolymer



oder die die funktionellen Gruppen tragenden Grundpolymere ausgewählt sind aus der Gruppe der Polyethersulfone, Polysulfone, Polyphenylsulfone, Polyetherethersulfone, Polyetherketone, Polyetheretherketone, Polyphenylenether, Polydiphenylphenylenether, Polyphenylensulfide oder Copolymere sind, die mindestens eine dieser Komponenten enthalten.

5. Kovalent und ionisch vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Grundpolymere folgende Polymere bevorzugt sind: Polysulfone, Polyphenylenether oder andere lithiierbare Polymere.

6. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Vernetzer bevorzugt werden:  
 $\text{Hal}-(\text{CH}_2)_x\text{-Hal}$  oder  $\text{Hal-CH}_2\text{-Phenylen-CH}_2\text{-Hal}$  ( $x=3-12$ ,  $\text{Hal}=\text{F, Cl, Br, I}$ ).

7. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die  $\text{SO}_2\text{M-}$  und/oder  $\text{POM}_2\text{-}$  und/oder  $\text{COM-}$ Gruppen des Polymers/der Polymer(blend)membran durch folgende Nachbehandlung(en) zu den jeweiligen Kationenaustauschergruppen  $\text{SO}_3\text{Me}$  und/oder  $\text{PO}_3\text{Me}_2$  und/oder  $\text{COOMe}$  ( $\text{Me}=\text{H, Li, Na, K, Cs}$  oder andere Metallkationen oder Ammoniumionen) hydrolysiert werden:

- a) in 1 bis 50 Gew%iger wässriger Lauge bei  $T=\text{RT-}95^\circ\text{C}$
- b) in vollentsalztem Wasser bei  $T=\text{RT-}95^\circ\text{C}$
- c) in 1 bis 50 Gew%iger wässriger Mineralsäure bei  $T=\text{RT-}95^\circ\text{C}$
- d) in vollentsalztem Wasser bei  $T=\text{RT-}95^\circ\text{C}$

Dabei kann ggf. einer oder mehrere der Nachbehandlungsschritte ausgelassen werden.

8. Verfahren zur Herstellung von kovalent vernetzten Polymeren, Polymerblends oder Polymer(blend)membranen nach den Ansprüchen 1-7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymere gleichzeitig oder nacheinander in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel, das ausgewählt ist aus N,N-Dimethylformamid (DMF), N,N-Dimethylacetamid (DMAc), N-Methylpyrrolidinon (NMP), Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Sulfolan, aufgelöst werden, danach der Vernetzer zugegeben wird, danach der Vernetzer durch Rühren in der Polymerlösung homogen verteilt wird, danach die Polymerlösung filtriert wird, danach die Polymerlösung entgast wird, danach die Polymerlösung als dünner Film auf einer Unterlage (Glasplatte, Metallplatte, Gewebe, Vlies etc.) gespreitet wird, danach das Lösungsmittel durch Erhitzen auf 80 bis  $130^\circ\text{C}$  und/oder durch Anlegen von Unterdruck oder im Umlufttrockner entfernt wird, danach der Polymerfilm gegebenenfalls von der Unterlage abgelöst wird, danach der Polymerfilm folgendermaßen nachbehandelt wird:

- a) in 1 bis 50 Gew%iger wässriger Lauge bei T=RT bis 95°C
- b) in vollentsalztem Wasser bei T=RT bis 95°C
- c) in 1 bis 50 Gew%iger wässriger Mineralsäure bei T=RT bis 95°C
- d) in vollentsalztem Wasser bei T=RT bis 95°C

Dabei kann ggf. einer oder mehrere der Nachbehandlungsschritte ausgelassen werden.

- 9. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 zur Gewinnung von Energie auf elektro-chemischem Weg.
- 10. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 als Bestandteil von Membranbrennstoffzellen (H<sub>2</sub>- oder Direktmethanol-Brennstoffzellen) bei Temperaturen von 0 bis 180°C.
- 11. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in elektrochemischen Zellen.
- 12. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in sekundären Batterien
- 13. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in Elektrolysezellen.
- 14. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in Membrantrennprozessen wie Gastrennung, Pervaporation, Perstraktion, Umkehrosmose, Elektrodialyse, und Diffusionsdialyse.

## ABBILDUNGEN

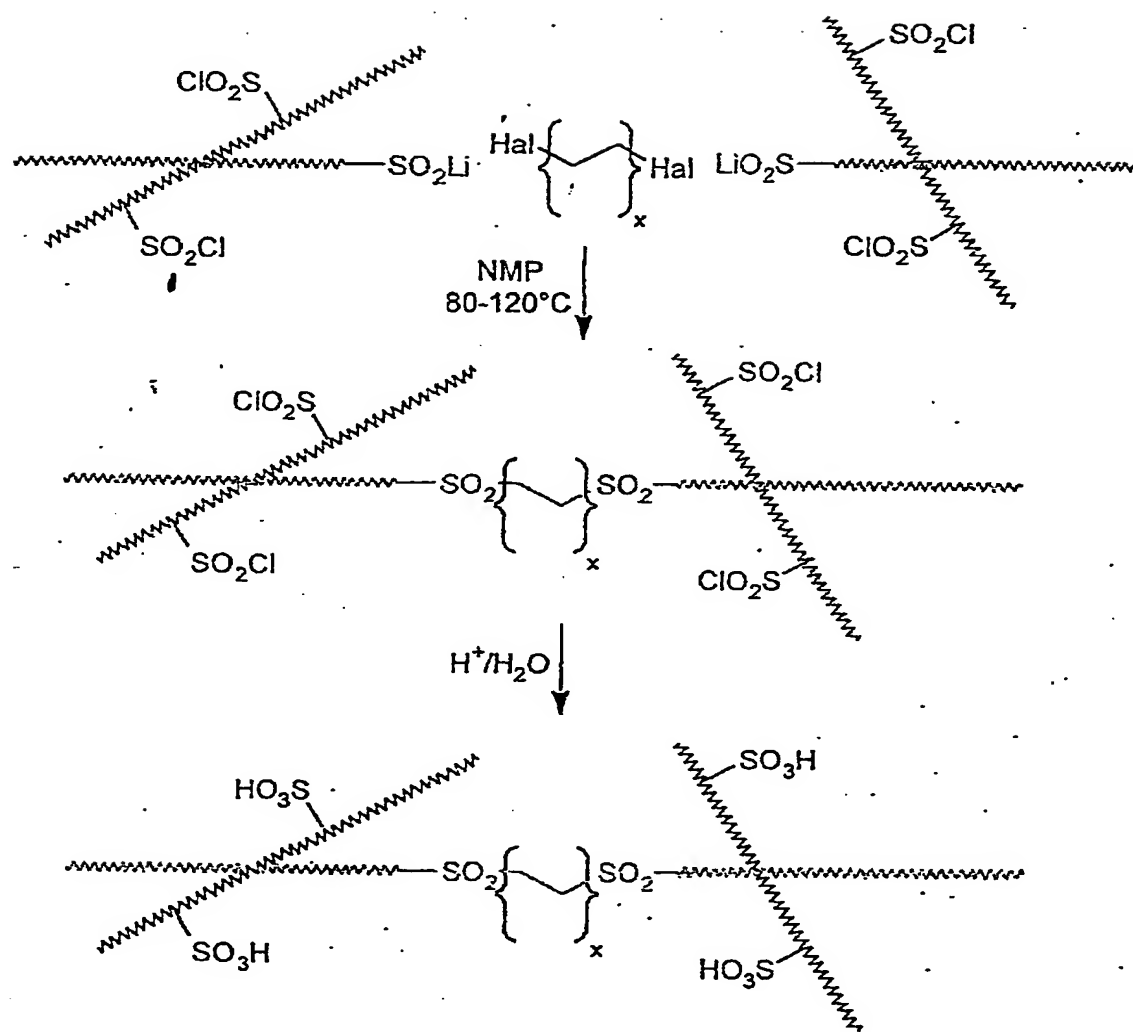


Abb. 1: Kovalente Vernetzung eines Polymersulfinat-Polymersulfonchlorid-Blends mit einem  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkan, und nachfolgende Hydrolyse zum kovalent vernetzten Polymersulfonsäure-Blend

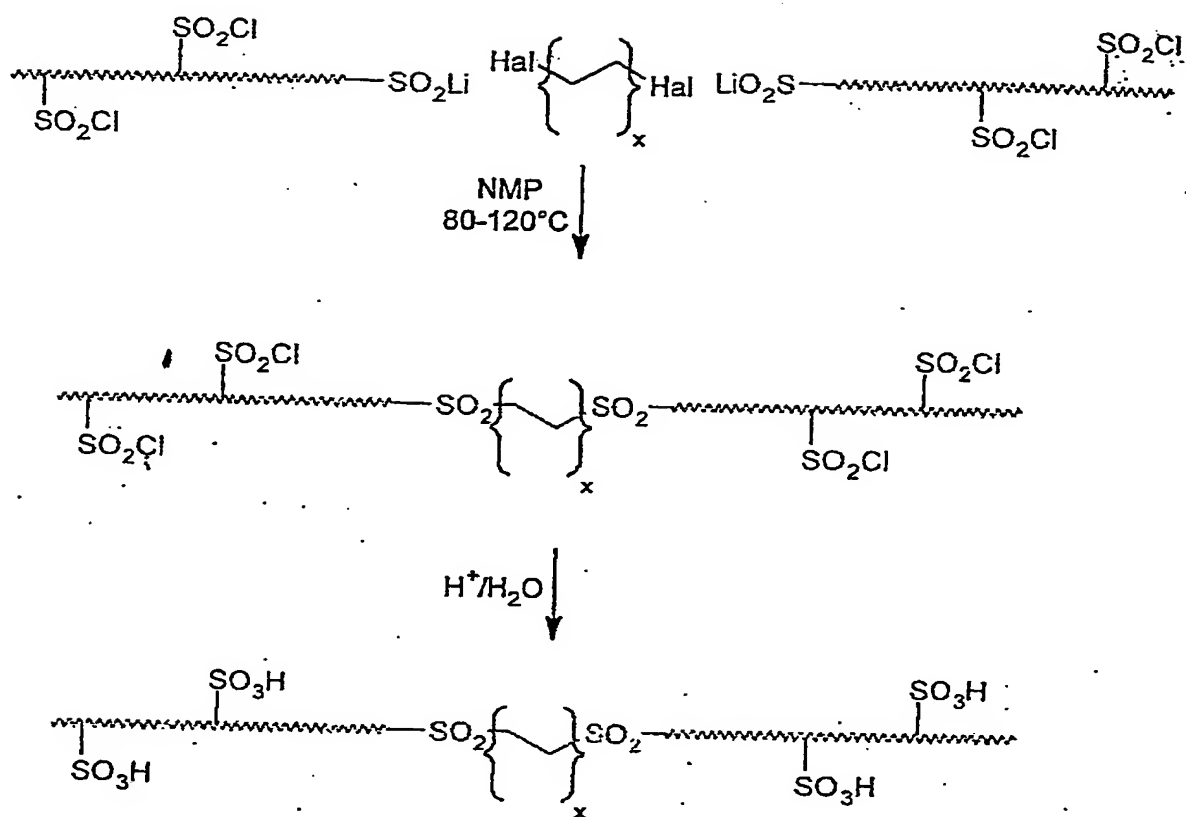


Abb. 2: Kovalente Vernetzung eines Polymers, das Sulfinat- und Sulfochlorid-Gruppen enthält, mit einem  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkan, und nachfolgende Hydrolyse zum kovalent vernetzten Polymersulfonsäure-Ionomeren

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
3. Januar 2002 (03.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/000773 A3

(51) Internationale Patentklassifikation: C08J 5/22,  
H01M 8/10, 2/16, B01D 71/06, H01B 1/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/05826

(22) Internationales Anmeldedatum:  
21. Mai 2001 (21.05.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 24 575.7 19. Mai 2000 (19.05.2000) DE  
100 54 233.6 2. November 2000 (02.11.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): UNIVERSITÄT STUTTGART INSTI-  
TUT FÜR CHEMISCHE VERFAHRENSTECHNIK  
[DE/DE]; Böblinger Str. 72, 70199 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KERRES, Jochen  
[DE/DE]; Astenweg 11, 73760 Ostfildern (DE). ZHANG,  
Wei [CN/DE]; Schwarzwaldstr. 12, 70569 Stuttgart (DE).  
TANG, Chy-Ming [DE/DE]; Hölderlinstrasse 11, 69469  
Weinheim (DE). HÄRING, Thomas [DE/DE]; Feigenweg  
15, 70619 Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,  
DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,  
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL,  
PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POLYMERS AND POLYMER MEMBRANES COVALENTLY CROSS-LINKED BY SULPHINATE ALKYLATION

(54) Bezeichnung: KOVALENT VERNETZTE POLYMERE UND POLYMERMEMBRANEN VIA SULFINATALKYLIERUNG

(57) Abstract: The invention relates to a covalently cross-linked polymer or polymer membrane consisting of one or more polymers, which can bear the following functional groups (M=Hal (F, Cl, Br, I), OR, NR<sub>2</sub>; R=alkyl, hydroxyalkyl, aryl; (Me=H, Li, Na, K, Cs, or other metal cations or ammonium ions); a) precursors of cation exchange groups: SO<sub>2</sub>M and/or POM, and/or COM b) sulphinate groups SO<sub>2</sub>Me and which can be covalently cross-linked using the following organic compounds: a) di, tri or oligofunctional haloalkanes or haloaromatics, which have been reacted with sulphinate groups SO<sub>2</sub>Me, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymer/in the polymer blend/in the polymer membrane (Y=cross-linking bridges, X=Hal (F, Cl, Br, I), OR, Y=(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>; -arylene-; -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-arylene-; CH<sub>2</sub>arylene-CH<sub>2</sub>-, x=3-12): polymer-SO<sub>2</sub>Y-SO<sub>2</sub>-polymer and/or b) compounds containing the following groups: Hal-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NHR, one side of which (Hal-) has been reacted with sulphinate groups SO<sub>2</sub>Me and the other side (-NHR) with SO<sub>2</sub>M groups, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymer/in the polymer blend/in the polymer membrane: polymer-SO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NR-SO<sub>2</sub>-polymer and/or c) compounds containing the following groups: NHR-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NHR, which have been reacted with sulphinate groups SO<sub>2</sub>Me, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymer/in the polymer blend/in the polymer membrane: polymer-SO<sub>2</sub>-NR-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NR-SO<sub>2</sub>-polymer.

WO 02/000773 A3

(57) Zusammenfassung: Kovalent vernetztes Polymer oder kovalent vernetzte Polymermembran, bestehend aus einem oder mehreren Polymeren, die die folgenden funktionellen Gruppen tragen können (M=Hal(F, Cl, Br, I), OR, NR<sub>2</sub>; R=Alkyl, Hydroxyalkyl, Aryl; (Me=H, Li, Na, K, Cs, oder andere Metallkationen oder Ammoniumionen); a) Vorstufen von Kationenaustauscherguppen: SO<sub>2</sub>M und/oder POM, und/oder COM; b) Sulfinatgruppen SO<sub>2</sub>Me und die mittels folgenden organischen Verbindungen kovalent vernetzt sein können: a) di- tri- oder oligofunktionellen Halogenalkanen oder Halogenaromaten, die mit Sulfinatgruppen SO<sub>2</sub>Me zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind (Y=Vernetzungsbrücke, X=Hal (F, Cl, Br, I), OR, Y=-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>; -Arylen-; -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-Arylen-; CH<sub>2</sub>Arylen-CH<sub>2</sub>-, x=3-12): Polymer-SO<sub>2</sub>-Y-SO<sub>2</sub>-Polymer und/oder b) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: Hal-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NHR, die auf der einen Seite (Hal-) mit Sulfinatgruppen SO<sub>2</sub>Me zur Reaktion gebracht worden waren, und auf der anderen Seite (-NHR) mit SO<sub>2</sub>M-Gruppen, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NR-SO<sub>2</sub>-Polymer und/oder c) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: NHR-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NHR, die mit SO<sub>2</sub>Me-Gruppen zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO<sub>2</sub>-NR-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NR-SO<sub>2</sub>-Polymer.

WO 02/000773 A3



OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen

Recherchenberichts:

18. Juli 2002

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 01/05826

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7	COBJS/22	H01M3/10 H01M2/16 B01D71/06 H01B1/12
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7 COBJ B01D H01M H01B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claims No.
X	WO 99 28292 A (ARMAND MICHEL ;UNIV MONTREAL (CA); ACEP INC (CA); CHOQUETTE YVES ( ) 10 June 1999 (1999-06-10) claims 1-66	1
X	WO 00 15691 A (CHARNOCK PETER ;VICTREX MFG LTD (GB); WILSON BRIAN (GB); KEMMISH D) 23 March 2000 (2000-03-23) claims 1-35	1
A	US 5 429 759 A (ANDRIEU XAVIER ET AL) 4 July 1995 (1995-07-04) claims 1-12	1-28
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
13 March 2002		21/03/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Battistig, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/05826

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9928292	A	10-06-1999	EP 0968181 A1	05-01-2000
			WO 9928292 A1	10-06-1999
			JP 2002500678 T	08-01-2002
			US 2002009635 A1	24-01-2002
			WO 9940025 A1	12-08-1999
			EP 0971854 A1	19-01-2000
			JP 2001527505 T	25-12-2001
WO 0015691	A	23-03-2000	AU 5750999 A	03-04-2000
			EP 1112301 A1	04-07-2001
			WO 0015691 A1	23-03-2000
US 5429759	A	04-07-1995	FR 2695131 A1	04-03-1994
			AT 156937 T	15-08-1997
			CA 2105231 A1	02-03-1994
			DE 69313063 D1	18-09-1997
			DE 69313063 T2	11-12-1997
			EP 0591014 A1	06-04-1994
			ES 2105164 T3	16-10-1997
			JP 6196016 A	15-07-1994



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05826

<b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C08J5/22 H01M8/10 H01M2/16 B01D71/06 H01B1/12		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08J B01D H01M H01B		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 28292 A (ARMAND MICHEL ;UNIV MONTREAL (CA); ACEP INC (CA); CHOQUETTE YVES ( ) 10. Juni 1999 (1999-06-10) Ansprüche 1-66	1
X	WO 00 15691 A (CHARNOCK PETER ;VICTREX MFG LTD (GB); WILSON BRIAN (GB); KEMMISH D) 23. März 2000 (2000-03-23) Ansprüche 1-35	1
A	US 5 429 759 A (ANDRIEU XAVIER ET AL) 4. Juli 1995 (1995-07-04) Ansprüche 1-12	1-28
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
*A* Veröffentlichung von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, als besonders bedeutsam anzusehen ist "I" Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "P" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll (wobei die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie zum Beispiel) "T" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "F" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 13. März 2002		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 21/03/2002
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Battistig, M

# INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abkürzungszeichen

PCT/EP 01/05826

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9928292 A	10-06-1999	EP 0968181 A1	05-01-2000
		WO 9928292 A1	10-06-1999
		JP 2002500678 T	08-01-2002
		US 2002009635 A1	24-01-2002
		WO 9940025 A1	12-08-1999
		EP 0971854 A1	19-01-2000
		JP 2001527505 T	25-12-2001
WO 0015691 A	23-03-2000	AU 5750999 A	03-04-2000
		EP 1112301 A1	04-07-2001
		WO 0015691 A1	23-03-2000
US 5429759 A	04-07-1995	FR 2695131 A1	04-03-1994
		AT 156937 T	15-08-1997
		CA 2105231 A1	02-03-1994
		DE 69313063 D1	18-09-1997
		DE 69313063 T2	11-12-1997
		EP 0591014 A1	06-04-1994
		ES 2105164 T3	16-10-1997
		JP 6196016 A	15-07-1994

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

BERICHTIGTE FASSUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
3. Januar 2002 (03.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/000773 A3

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08J 5/22,  
H01M 8/10, 2/16, B01D 71/06, H01B 1/12

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KERRES, Jochen  
[DE/DE]; Astenweg 11, 73760 Ostfildern (DE). ZHANG,  
Wei [CN/DE]; Schwarzwaldstr. 12, 70569 Stuttgart (DE).  
TANG, Chy-Ming [DE/DE]; Hölderlinstrasse 11, 69469  
Weinheim (DE). HÄRING, Thomas [DE/DE]; Feigenweg  
15, 70619 Stuttgart (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/05826

(22) Internationales Anmeldedatum:  
21. Mai 2001 (21.05.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 24 575.7 19. Mai 2000 (19.05.2000) DE  
100 54 233.6 2. November 2000 (02.11.2000) DE

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,  
DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,  
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL,  
PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): UNIVERSITÄT STUTTGART INSTITUT FÜR CHEMISCHE VERFAHRENSTECHNIK  
[DE/DE]; Böblinger Str. 72, 70199 Stuttgart (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POLYMERS AND POLYMER MEMBRANES COVALENTLY CROSS-LINKED BY SULPHINATE ALKYLATION

(54) Bezeichnung: KOVALENT VERNETZTE POLYMERE UND POLYMERMEMBRANEN VIA SULFINATALKYLIERUNG

(57) Abstract: The invention relates to a covalently cross-linked polymer or polymer membrane consisting of one or more polymers, which can bear the following functional groups (M=Hal (F, Cl, Br, I), OR, NR<sub>2</sub>; R=alkyl, hydroxyalkyl, aryl; (Me=H, Li, Na, K, Cs, or other metal cations or ammonium ions); a) precursors of cation exchange groups: SO<sub>2</sub>M and/or POM<sub>2</sub> and/or COM b) sulphinate groups SO<sub>2</sub>Me and which can be covalently cross-linked using the following organic compounds: a) di, tri or oligofunctional haloalkanes or haloaromatics, which have been reacted with sulphinate groups SO<sub>2</sub>Me, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymer/in the polymer blend/in the polymer membrane (Y=cross-linking bridges, X=Hal (F, Cl, Br, I), OR, Y=(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>; -arylene-; -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-arylene-; CH<sub>2</sub>arylene-CH<sub>2</sub>-, x=3-12); polymer-SO<sub>2</sub>Y-SO<sub>2</sub>-polymer and/or b) compounds containing the following groups: Hal-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NHR, one side of which (Hal-) has been reacted with sulphinate groups SO<sub>2</sub>Me and the other side (-NHR) with SO<sub>2</sub>M groups, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymer/in the polymer blend/in the polymer membrane: polymer-SO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NR-SO<sub>2</sub>-polymer and/or c) compounds containing the following groups: NHR-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NHR, which have been reacted with sulphinate groups SO<sub>2</sub>Me, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymer/in the polymer blend/in the polymer membrane: polymer-SO<sub>2</sub>-NR-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NR-SO<sub>2</sub>-polymer.

WO 02/000773 A3

(57) Zusammenfassung: Kovalent vernetztes Polymer oder kovalent vernetzte Polymermembran, bestehend aus einem oder mehreren Polymeren, die die folgenden funktionellen Gruppen tragen können (M=Hal(F, Cl, Br, I), OR, NR<sub>2</sub>; R=Alkyl, Hydroxyalkyl, Aryl; (Me=H, Li, Na, K, Cs, oder andere Metallkationen oder Ammoniumionen); a) Vorstufen von Kationenaustauscherguppen: SO<sub>2</sub>M und/oder POM<sub>2</sub> und/oder COM; b) Sulfinatgruppen SO<sub>2</sub>Me und die mittels folgenden organischen Verbindungen kovalent vernetzt sein können: a) di- tri- oder oligofunktionellen Halogenalkanen oder Halogenaromaten, die mit Sulfinatgruppen SO<sub>2</sub>Me zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind (Y=Vernetzungsbrücke, X=Hal (F, Cl, Br, I), OR, Y=-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>; -Arylen-; CH<sub>2</sub>Arylen-CH<sub>2</sub>-, x=3-12); Polymer-SO<sub>2</sub>-Y-SO<sub>2</sub>-Polymer und/oder b) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: Hal-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NHR, die auf der einen Seite (Hal-) mit Sulfinatgruppen SO<sub>2</sub>Me zur Reaktion gebracht worden waren, und auf der anderen Seite (-NHR) mit SO<sub>2</sub>M-Gruppen, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NR-SO<sub>2</sub>-Polymer und/oder c) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: NHR-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NHR, die mit SO<sub>2</sub>Me-Gruppen zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO<sub>2</sub>-NR-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NR-SO<sub>2</sub>-Polymer.



ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

(43) Datum der Veröffentlichung dieser berichtigten  
Fassung:

13. Februar 2003

(15) Informationen zur Berichtigung:

siehe PCT Gazette Nr. 07/2003 vom 13. Februar 2003,  
Section II

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen  
Recherchenberichts:

18. Juli 2002

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

# KOVALENT VERNETZTE POLYMERE UND POLYMERMEMBRANEN VIA SULFINATALKYLIERUNG

## BESCHREIBUNG

### *Stand der Technik*

Der Autor dieser Patentanmeldung hat ein neues Verfahren zur Herstellung von kovalent vernetzten Ionomermembranen entwickelt, das beruht auf einer Alkylierungsreaktion von Sulfinatgruppen enthaltenden Polymeren, Polymerblends und Polymer(blend)membranen (J. Kerres, W. Cui, W. Schnurnberger: "Vernetzung von modifizierten Engineering Thermoplasten", Deutsches Patent 196 22 337.7 (Anmeldung vom 4. 6. 1996), Deutsches Patentamt (1997) "Reticulation de Materiaux Thermoplastiques Industriels Modifies", Französisches Patent F 97 06706 vom 30.05.1997). Vorteil des kovalenten Netzwerks ist seine Hydrolysebeständigkeit auch bei höheren Temperaturen. Nachteil der in der obigen Erfindung beschriebenen ionenleitfähigen, kovalent vernetzten Polymere und Polymerblends ist es, daß bei der Alkylierung der Sulfinatgruppen während der Membranbildung ein hydrophobes Netzwerk entsteht, das mit der ionenleitfähigen Polymer(blend)komponente, beispielsweise einem sulfonierten Polymer Polymer-SO<sub>3</sub>Me z. T. unverträglich ist, so daß eine inhomogene Polymer(blend)morphologie generiert wird, die die mechanische Stabilität herabsetzt (Versprödung bei Austrocknung!) und die auch eine vollständige Vernetzung wegen partieller Entmischung von Sulfinatphase und Sulfonatphase verhindert.

### *Beschreibung*

Somit ist es Aufgabe der Erfindung, neue kovalent vernetzte Polymere/Membranen bereitzustellen, bei denen die kovalent vernetzte Polymer(blend)komponente mit der ionenleitfähigen Polymer(blend)komponente gut verträglich ist.

Diese Aufgabe wird durch die Bereitstellung von Membranen gemäß Anspruch 1 gelöst.

Weiterhin trägt das erfindungsgemäße Verfahren zur Lösung dieser Aufgabe bei.

Hierbei wird eine Polymerlösung hergestellt, welche Polymere enthält, die folgende funktionelle Gruppen enthalten:

- Sulfinatgruppen -SO<sub>2</sub>Me
- Sulfochloridgruppen und/oder andere Vorstufen von Kationenaustauscherguppen

Außerdem wird der Polymerlösung ein bi- oder oligofunktioneller Alkylierungsvernetzer (typischerweise ein  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkan) und gegebenenfalls ein sek. Diaminvernetzer NHR-

$(CH_2)_x-NHR$  zugesetzt. Die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken erfolgt während der Membranbildung bei der Abdampfung des Lösungsmittels durch Alkylierung der Sulfinatgruppen und gegebenenfalls Sulfonamidbildung via Reaktion der im Polymer vorhandenen Sulfohalogenidgruppen mit den sek. Aminogruppen des Diaminvernetzers. Während der an die Membranbildung anschließenden sauren und/oder basischen und/oder neutral wässrigen Nachbehandlung der Membranen werden die Vorstufen der Kationenaustauschergruppierungen zu Kationenaustauschergruppen hydrolysiert.

In Abb. 1 ist die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei Blends aus sulfochloriertem Polymer und sulfiniertem Polymer schematisch dargestellt, in Abb. 2 die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei einem Polymer, das sowohl Sulfinat- als auch Sulfochloridgruppen enthält.

Die erfindungsgemäße Composites bestehen aus Polymeren mit folgenden funktionellen Gruppen:

Nach der Membranherstellung, vor der Hydrolyse:

- $-SO_2M$  und/oder  $POM_2$  und/oder  $-COM$  ( $M=Hal$  (F, Cl, Br, I), OR,  $NR_2$ ;  $R=Alkyl$ , Hydroxyalkyl, Aryl)
- Vernetzungsbrücken:
  - a) Polymer- $SO_2-Y-SO_2$ -Polymer
  - gegebenenfalls:
  - b) Polymer- $SO_2-Y'-NR-SO_2$ -Polymer
  - c) Polymer- $SO_2-NR-Y''-NR-SO_2$ -Polymer

Nach der Hydrolyse:

- $-SO_3M-$ ,  $-PO_3M_2-$ ,  $-COOM$ -Gruppen
- o. g. Vernetzungsbrücken

Durch die kovalente Vernetzung der Sulfinatpolymere im Gemisch mit Vorstufen von Kationenaustauscherpolymeren wird eine bessere Vermischung der Blendphasen und damit auch ein höherer Vernetzungsgrad erreicht, was sich in einer besseren mechanischen Stabilität des resultierenden Polymerfilms äußert, verglichen mit kovalent vernetzten Polymer(blend)filmen aus Kationenaustauscherpolymeren und polymeren Sulfinaten. Durch die gezielte Einbeziehung einer aminogruppenhaltigen Vernetzungskomponente, die mit den Vorstufen der Kationenaustauschergruppen reagiert, in das Polymernetzwerk wird eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erzielt.

Anwendungsbeispiele

Im folgenden soll die Erfindung durch zwei Beispiele näher erläutert werden. Die Massen/Volumina der eingesetzten Komponenten sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

1. Vorschrift zur Membranherstellung

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,8 meq SO<sub>2</sub>Cl/g) und PSUSO<sub>2</sub>Li (IEC=1,95 meq SO<sub>2</sub>Li/g) (Polymerstrukturen siehe Abb. 2) werden in N-Methylpyrrolidinon (NMP) aufgelöst. Danach wird zur Lösung der Vernetzer  $\alpha,\omega$ -Diiodbutan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast. Ein dünner Film der Polymerlösung wird auf einer Glasplatte ausgerakelt. Die Glasplatte wird in einen Vakuumtrockenschrank gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schließlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank entnommen und abgekühlt. Der Polymerfilm wird unter Wasser von der Glasplatte abgelöst und zuerst in 10%iger Salzsäure und dann in vollentsalztem Wasser bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Stunden hydrolysiert/nachbehandelt.

2. Eingesetzte Mengen der Reaktanten und Charakterisierungsergebnisse

Tab. 1: Eingesetzte Mengen der Reaktanten und Charakterisierungsergebnisse

Membran	NMP [g]	PSU-SO <sub>2</sub> Cl [g]	PSU-SO <sub>2</sub> Li [g]	Vernetzer [ml]	IEC [meq/g]	Quellung [%]	R <sub>sp</sub> <sup>H+</sup> [Ωcm]
wz10	10	1	1	0,3	0,2	19,3	337,6
wz13	10	1	0,4	0,12	0,85	18,3	15,2
wz14	10	1	0,3	0,09	0,56	8,6	62,6
wz15	10	1	0,2	0,06	0,7	13	36,14
wz16	10	1*	1*	0,3	0,75	11,7	31,6

\* 2 SO<sub>2</sub>Cl-Gruppen pro PSU-Wiederholungseinheit

**Teil 2 der Anmeldung:****KOVALENT VERNETZTE KOMPOSITMEMBRANEN****STAND DER TECHNIK**

Die der vorliegenden Zusatzanmeldung zugrunde liegende Erfindung betrifft eine Weiterbildung bzw. Alternative zur deutschen Patentstammanmeldung DE10024575.7 (Kovalent vernetzte Polymere und Polymermembranen via Sulfinatalkylierung).

Auf den Inhalt dieser früheren deutschen Anmeldung DE 10024575.7 wird hiermit ausdrücklich bezug genommen.

Den Produkten bzw. Verfahren nach dieser vorerwähnten Stammanmeldung haften jedoch folgende Nachteile an:

Membranen, die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellt werden, benötigen für den Betrieb in der Wasserstoffbrennstoffzelle immer noch befeuchtete Gase. Befeuchtet man die Gase nicht, trocknet die Membran aus und die Protonenleitfähigkeit nimmt sehr stark ab.

Zur Lösung dieses Problems wird bei der vorliegenden Anmeldung vorgeschlagen, insbesondere in ein kovalentes Netzwerk nach der Stammanmeldung funktionalisierte und nicht funktionalisierte Gerüst- und Schichtsilikate hinzuzugeben.

In der Stammanmeldung ist lediglich beschrieben, daß Polymere in das kovalente Netzwerk eingebaut werden. Bei der Verwendung von funktionalisierten Schicht- und/oder Gerüstsilikaten wurde überraschend festgestellt, daß die an das Schicht- und/oder Gerüstsilikat gebundenen niedermolekulare funktionelle Gruppen tragenden Verbindungen, während des Einsatzes der Membran, besonders im Anwendungsfall der Wasserstoffbrennstoffzelle, nicht oder nur mäßig ausgetragen werden. Dies ermöglicht eine Erhöhung der Konzentration an ionenleitenden Gruppen innerhalb des kovalenten Netzwerkes, ohne daß dabei wie sonst üblich sich die mechanischen Eigenschaften der Membran sehr stark verschlechtern (Versprödung oder starke Quellung). Es ist im Extremfall sogar dadurch möglich auf den Einsatz von eingeschlossenen ionenleitenden Polymeren im kovalenten Netzwerk vollständig zu verzichten. Die Ionenleitung findet dann ausschließlich über die funktionellen Gruppen tragenden Silikate statt.

Mit der vorliegenden Erfindung wurde somit das Problem der Austrocknung der Membranen und der beschränkten Anzahl der ionenleitenden Gruppen innerhalb der Membran zu einem nicht unerheblichen Teil entschärft.



Somit ist es Aufgabe der Erfindung, neue kovalent vernetzte Polymere/Membranen bereitzustellen, die auch im Betrieb mit nicht oder nur gering befeuchteten Gasen eine Protonenleitfähigkeit besitzen. Darüber hinaus ist es eine weitere Aufgabe niedermolekulare funktionalisierte Verbindungen so in das kovalente Netzwerk, gekoppelt an ein Silikat, einzufügen, daß sie über einen technisch anwendbaren Zeitraum in der Membran verbleiben.

Weiterhin trägt das erfindungsgemäße Verfahren zur Lösung dieser Aufgabe bei.

#### Erfindungsbeschreibung:

Der nachfolgende Text nimmt ausdrücklich bezug auf die Stammanmeldung DE10024575.7:

Es wird eine Mischung in einem geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise einem aprotischen, hergestellt, welche Polymere und funktionalisierte Gerüst- und/oder Schichtsilikate und gegebenenfalls niedermolekulare Verbindungen enthält.

Die Mischung enthält Polymere und folgende funktionelle Gruppen:

- Sulfinatgruppen  $\text{SO}_2\text{Me}$  (Me = ein oder mehrwertiges Metallkation).
- Sulfochloridgruppen und/oder andere Vorstufen von Kationenaustauscherguppen.

Außerdem wird der Mischung, vorzugsweise Polymerlösung ein bi- oder oligofunktioneller Alkylierungsvernetzer (typischerweise ein  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkan) und gegebenenfalls ein sek. Diaminvernetzer  $\text{NHR}-(\text{CH}_2)_x-\text{NHR}$  zugesetzt. Die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken erfolgt während der Membranbildung bei der Abdampfung des Lösungsmittels durch Alkylierung der Sulfinatgruppen und gegebenenfalls Sulfonamidbildung via Reaktion der im Polymer vorhandenen Sulfohalogenidgruppen mit den sek. Aminogruppen des Diaminvernetzers. Während der an die Membranbildung anschließenden sauren und/oder basischen und/oder neutral wässrigen Nachbehandlung der Membranen werden die Vorstufen der Ionenaustauscherguppierungen zu Ionenaustauscherguppen hydrolysiert bzw. oxidiert.

In Abb. 1 ist beispielhaft die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei Blends aus sulfochloriertem Polymer und sulfiniertem Polymer schematisch dargestellt, in Abb. 2 die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei einem Polymer, das sowohl Sulfinat- als auch Sulfochloridgruppen enthält.

Die erfindungsgemäße Composites bestehen aus Polymeren, mit folgenden funktionellen Gruppen:

Nach der Membranherstellung, vor der Hydrolyse:

- $\text{SO}_2\text{M}$  und/oder  $\text{POM}_2$  und/oder  $\text{COM}$  ( $\text{M}=\text{Hal}$  (F, Cl, Br, I), OR,  $\text{NR}_2$ ;  $\text{R}=\text{Alkyl}$ , Hydroxyalkyl, Aryl)
- Vernetzungsbrücken:
  - a) Polymer- $\text{SO}_2\text{-Y-SO}_2$ -Polymer
  - gegebenenfalls:
  - b) Polymer- $\text{SO}_2\text{-Y'-NR-SO}_2$ -Polymer
  - c) Polymer- $\text{SO}_2\text{-NR-Y''-NR-SO}_2$ -Polymer

Nach der Hydrolyse:

- $-\text{SO}_3\text{M-}$ ,  $-\text{PO}_3\text{M}_2\text{-}$ ,  $-\text{COOM-}$  Gruppen
- o. g. Vernetzungsbrücken

Durch die kovalente Vernetzung der Sulfinatpolymere im Gemisch mit Vorstufen von Ionenaustauscherpolymeren, besonders Kationenaustauscherpolymeren, in Anwesenheit von funktionalisierten Schicht- und/oder Gerüstsilikaten wird eine bessere Vermischung der Blendphasen und damit auch ein höherer Vernetzungsgrad erreicht, was sich in einer besseren mechanischen Stabilität des resultierenden Polymerfilms äußert, verglichen mit kovalent vernetzten Polymer(blend)filmen aus Kationenaustauscherpolymeren und polymeren Sulfinaten. Durch die gezielte Einbeziehung einer aminogruppenhaltigen Vernetzungskomponente, die mit den Vorstufen der Kationenaustauschergruppen reagiert, in das Polymernetzwerk wird eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erzielt.

Durch den Einbau von funktionalisierten Gerüst- und/oder Schichtsilikaten in das kovalente Netzwerk während der Membranbildung wird die Wasserhaltefähigkeit der Membran erhöht. Die funktionellen Gruppen, die aus der Oberfläche des funktionalisierten Gerüst- oder Schichtsilikates herausragen verändern zudem die Eigenschaften der Membran entsprechend ihrer Funktionalität.

#### Beschreibung des anorganischen Füllstoffes:

Ist der anorganische aktive Füllstoff ein Schichtsilikat, so ist er auf der Basis von Montmorillonit, Smectit, Illit, Sepiolit, Palygorskit, Muscovit, Allevardit, Amesit, Hectorit, Talkum, Fluorhectorit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Bentonit, Glimmer, Vermiculit, Fluorvermiculit, Halloysit, Fluor enthaltende synthetische Talkumtypen oder Mischungen aus zwei oder mehr der genannten Schichtsilikate. Das

Schichtsilikat kann delaminiert oder pillartiert sein. Besonders bevorzugt wird Montmorillonit.

Der Gewichtsanteil des Schichtsilikates kann allgemein von 1 bis 80 Prozent betragen, besonders von 2 bis 30 Gew.% und speziell von 5 bis 20% Gew..

Ist der funktionalisierte Füllstoff, besonders Zeolithe und Vertreter der Beidelithreihe und Bentonite, die einzige ionenleitende Komponente, so ist sein Gewichtsanteil allgemein zwischen 5 bis 80%, besonders zwischen 20 und 70% und speziell im Bereich von 30 bis 60% Gew..

#### **Beschreibung des funktionalisierten Schichtsilikates:**

Unter einem Schichtsilikat versteht man im allgemeinen Silikate, in welchen die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder in zweidimensionalen unendlichen Netzwerken verbunden sind. (Die empirische Formel für das Anion lautet  $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$ ). Die einzelnen Schichten sind durch die zwischen ihnen liegenden Kationen miteinander verbunden, wobei meistens als Kationen Na, K, Mg, Al oder/und Ca in den natürlich vorkommenden Schichtsilikaten vorliegen.

Unter einem delaminierten funktionalisiertem Schichtsilikat sollen Schichtsilikate verstanden werden, bei welchen durch Umsetzung mit sogenannten Funktionalisierungsmitteln die Schichtabstände zunächst vergrößert werden.

Die Schichtdicken derartiger Silikate vor der Delaminierung betragen üblicherweise von 5 bis 100 Angström, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 8 bis 20 Angström. Zur Vergrößerung der Schichtabstände (Hydrophobierung) werden die Schichtsilikate (vor der Herstellung der erfindungsgemäßen Komposite) mit sogenannten funktionalisierenden Hydrophobierungsmitteln umgesetzt, welche oft auch als Oniumionen oder Oniumsalze bezeichnet werden.

Die Kationen der Schichtsilikate werden durch organische funktionalisierende Hydrophobierungsmittel ersetzt, wobei durch die Art des organischen Restes die gewünschten Schichtabstände eingestellt werden können, die sich nach der Art des jeweiligen funktionalisierenden Moleküls oder Polymeren, welches in das Schichtsilikat eingebaut werden soll, richten.

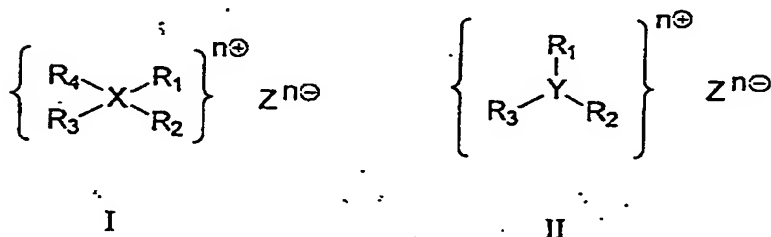
Der Austausch der Metallionen oder der Protonen kann vollständig oder teilweise erfolgen. Bevorzugt ist ein vollständiger Austausch der Metallionen oder Protonen. Die Menge der austauschbaren Metallionen oder Protonen wird üblicherweise in

Milliäquivalent (meq) pro 1 g Gerüst- oder Schichtsilikat angegeben und als Ionenaustauscherkapazität bezeichnet.

Bevorzugt sind Schicht- oder Gerüstsilikate mit einer Kationenaustauscherkapazität von mindestens 0,5, vorzugsweise 0,8 bis 1,3 meq/g.

Geeignete organische funktionalisierende Hydrophobierungsmittel leiten sich von Oxonium-, Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumionen ab, welche einen oder mehrere organische Reste tragen können.

Als geeignete funktionalisierende Hydrophobierungsmittel seien solche der allgemeinen Formel I und/oder II genannt:



Wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R1, R2, R3, R4 unabhängig voneinander Wasserstoff, einen geradkettigen verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20 C-Atomen, welcher gegebenenfalls mindestens eine funktionelle Gruppe trägt oder 2 der Reste miteinander verbunden sind, insbesondere zu einem heterocyclischen Rest mit 5 bis 10 C-Atomen besonders bevorzugt mit einem und mehr N-Atomen.

X für Phosphor oder Stickstoff, *oder Kohlenstoff*

Y für Sauerstoff oder Schwefel,

n für eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 und

Z für eine Anion steht.

Geeignete funktionelle Gruppen sind Hydroxyl-, Nitro- oder Sulfogruppen, wobei Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen besonders bevorzugt sind. Ebenso sind besonders bevorzugt Sulfochlorid- und Carbonsäurechloride.

Geeignete Anionen Z leiten sich von Protonen liefernden Säuren, insbesondere Mineralsäuren ab, wobei Halogene wie Chlor, Brom, Fluor, Iod, Sulfat, Sulfonat, Phosphat, Phosphonat, Phosphit und Carboxylat, insbesondere Acetat bevorzugt sind. Die als Ausgangsstoffe verwendeten Schichtsilikate werden in der Regel in Form einer Suspension umgesetzt. Das bevorzugte Suspendierungsmittel ist Wasser, gegebenenfalls in Mischung mit Alkoholen, insbesondere niederen Alkoholen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen. Ist das funktionalisierende Hydrophobierungsmittel nicht wasserlöslich, so wird das Lösungsmittel bevorzugt indem es sich löst. Besonders ist dies dann ein aprotisches Lösungsmittel. Weitere Beispiele für Suspendierungsmittel sind Ketone und Kohlenwasserstoffe. Gewöhnlich wird ein mit Wasser mischbares Suspendierungsmittel bevorzugt. Bei der Zugabe des Hydrophobierungsmittel zum Schichtsilikat tritt ein Ionenaustausch ein, wodurch das Schichtsilikat üblicherweise aus der Lösung ausfällt. Das als Nebenprodukt des Ionenaustausch entstehende Metallsalz ist vorzugsweise wasserlöslich, so daß das hydrophobierte Schichtsilikat als kristalliner Feststoff durch z.B. Abfiltrieren abgetrennt werden kann.

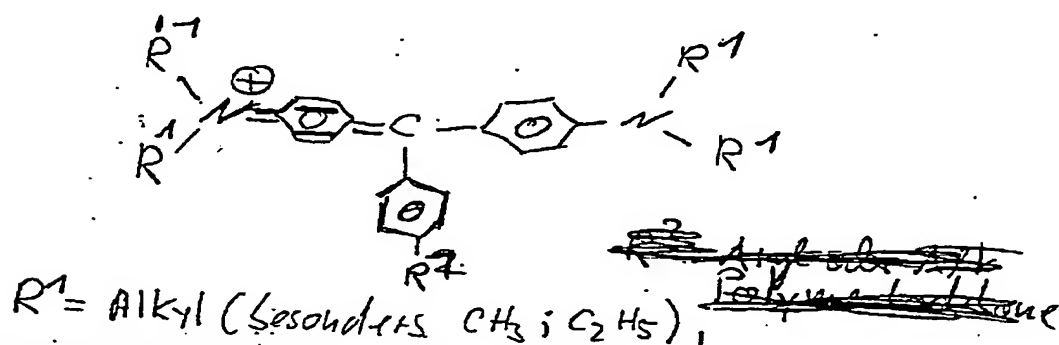
Der Ionenaustausch ist von der Reaktionstemperatur weitgehend unabhängig. Die Temperatur liegt vorzugsweise über dem Kristallisationspunkt des Mediums und unter seinem Siedepunkt. Bei wäßrigen Systemen liegt die Temperatur zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen 40 und 80°C.

Für Kationen- und Anionenaustauscherpolymer sind Alkylammoniumionen bevorzugt, besonders dann wenn als funktionelle Gruppe zusätzlich noch ein Carbonsäurechlorid oder Sulfonsäurechlorid an demselben Molekül vorhanden ist. Die Alkylammoniumionen sind über übliche Methylierungsreagenzien, wie Methyljodid erhältlich. Geeignete Ammoniumionen sind omega-Aminocarbonsäuren, besonders bevorzugt sind omega-Aminoarylsulfonsäuren und die omega-Alkylaminosulfonsäuren. Die omega-Aminoarylsulfonsäuren und die omega-Alkylaminosulfonsäuren sind erhältlich mit üblichen Mineralsäuren, beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder aus Methylierungsreagenzien wie Methyljodid.

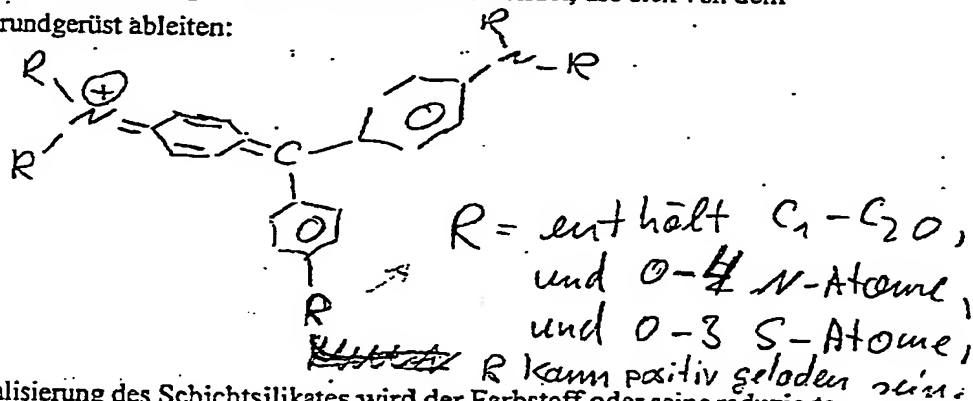
Weitere bevorzugte Ammoniumionen sind Pyridin- und Laurylammoniumionen. Nach der Hydrophobierung weisen die Schichtsilikate im allgemeinen einen Schichtabstand von 10 bis 50 Angström, vorzugsweise von 13 bis 40 Angström auf. Das hydrophobierte und funktionalisierte Schichtsilikat wird von Wasser durch Trocknen befreit. Im allgemeinen enthält das so behandelte Schichtsilikat noch einen

Restwassergehalt von 0-5 Gew. % Wasser. Anschließend kann das hydrophobierte Schichtsilikat als Suspension in einem möglichst wasserfreien Suspensionsmittel mit den erwähnten Polymeren gemischt werden und zu einer Membran weiterverarbeitet werden.

Eine speziell bevorzugte Funktionalisierung der Gerüst- und/oder Schichtsilikate erfolgt allgemein mit modifizierten Farbstoffen oder deren Vorstufen, besonders mit Triphenylmethanfarbstoffen. Sie haben die allgemeine Formel:

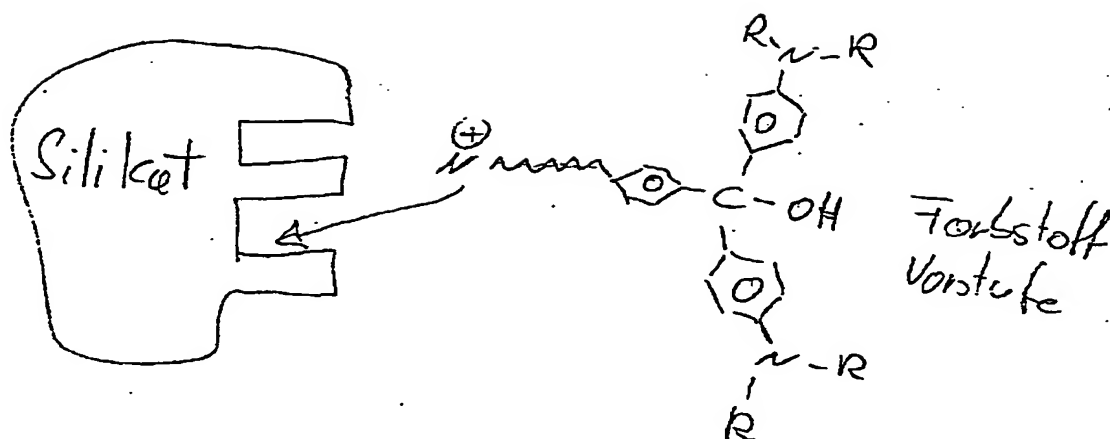


In der vorliegenden Erfindung werden Farbstoffe verwendet, die sich von dem folgendem Grundgerüst ableiten:

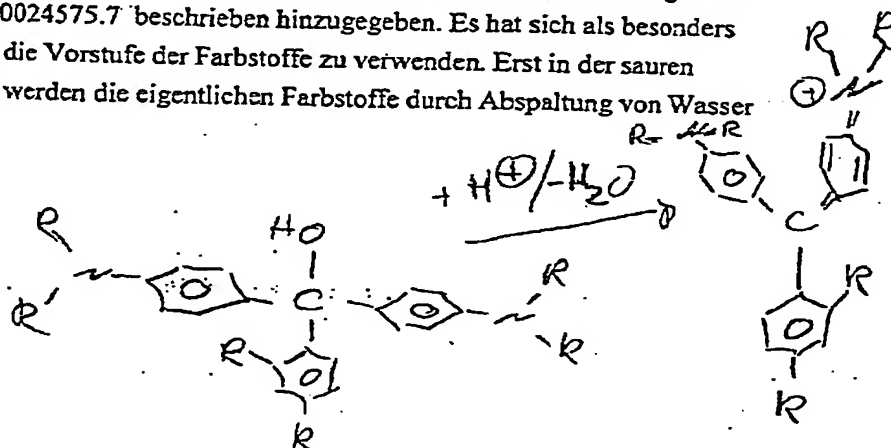


Zur Funktionalisierung des Schichtsilikates wird der Farbstoff oder seine reduzierte Vorstufe in einem aprotischen Lösungsmittel (z.B. Tetrahydrofuran, DMAc, NMP) zusammen mit dem Silikat ausreichend in einem Gefäß gerührt. Nach ca. 24 Stunden ist der Farbstoff bzw. die Vorstufe in die Kavitäten des Schichtsilikates interkaliert. Die Interkalation muß von der Art sein, daß die ionenleitende Gruppe an der Oberfläche des Silikatpartikels sich befinden.

Die nachfolgende Abbildung zeigt schematisch den Vorgang



Das so funktionalisierte Schichtsilikat wird als Zusatz zu der Polymerlösung wie in Anmeldung DE10024575.7 beschrieben hinzugegeben. Es hat sich als besonders günstig erwiesen die Vorstufe der Farbstoffe zu verwenden. Erst in der sauren Nachbehandlung werden die eigentlichen Farbstoffe durch Abspaltung von Wasser gebildet.



Im Falle der Triphenylmethanfarbstoffe wurde dabei überraschend festgestellt, daß eine Protonenleitung, in den daraus hergestellten Membranen unterstützt wird. Ob es sich sogar um eine wasserfreie Protonenleitung handelt kann nicht mit ausreichender Sicherheit gesagt werden. Sind die Farbstoffe nicht an das Silikat gebunden, liegen sie also in freier Form in der Membran vor, so werden sie bereits nach kurzer Zeit mit dem Reaktionswasser in der Brennstoffzelle ausgetragen.

Erfindungsgemäß werden die Sulfonatgruppen enthaltenden Polymermischungen aus der oben angeführten Stammanmeldung, besonders bevorzugt die thermoplastischen funktionalisierten Polymere (Ionomere) zu der Suspension der hydrophobierten

Schichtsilikate gegeben. Dies kann in bereits gelöster Form erfolgen oder die Polymere werden in der Suspension selbst in Lösung gebracht. Allgemein ist der Anteil der Schichtsilikate zwischen 1 und 70 Gew.%. Besonders zwischen 2 und 40 Gew. % und speziell zwischen 5 und 15 Gew. %.

Eine weitere Verbesserung gegenüber der Stammanmeldung ist die zusätzliche Einmischung von Zirkonylchlorid ( $\text{ZrOCl}_2$ ) in die Membranpolymerlösung und in die Kavitäten der Schicht- und/oder Gerüstsilikate. Erfolgt die Nachbehandlung der Membran in Phosphorsäure, so fällt in unmittelbarer Nähe des Silikat Kornes in der Membran schwerlösliches Zirkonphosphat aus. Zirkonphosphat zeigt im Betrieb der Brennstoffzelle eine Eigenprotonenleitfähigkeit. Die Protonenleitfähigkeit funktioniert über die Bildung der Hydrogenphosphate als Zwischenschritte und ist Stand der Technik. Das gezielte Einbringen in direkter Nähe eines Wasserspeichers (Silikate) ist neu.

### 1. Ausführungsbeispiel zur Membranherstellung

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,8 meq  $\text{SO}_2\text{Cl/g}$ ) und  $\text{PSUSO}_2\text{Li}$  (IEC=1,95 meq  $\text{SO}_2\text{Li/g}$ ) (Polymerstrukturen siehe Abb. 2) und mit Triphenylmethanfarbstoff funktionalisierter Montmorillonit werden in N-Methylpyrrolidinon (NMP) aufgelöst. Danach wird zur Lösung der Vernetzer  $\alpha,\omega$ -Diodbutan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast. Ein dünner Film der Polymerlösung wird auf einer Glasplatte ausgerakelt. Die Glasplatte wird in einen Vakuumtrockenschrank gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schließlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank entnommen und abgekühlt. Der Polymerfilm wird unter Wasser von der Glasplatte abgelöst und zuerst in 10%iger Salzsäure und dann in vollentsalztem Wasser bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Stunden hydrolysiert/nachbehandelt.



### 2. Ausführungsbeispiel

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,2 meq SO<sub>2</sub>Cl/g) und PSUSO<sub>2</sub>Li (IEC=1,95 meq SO<sub>2</sub>Li/g) und mit  $\alpha,\omega$ -Aminoalkylsulfochlorid behandelter Montmorillonit (mit nach außen zeigender Sulfochlorid-Gruppe) werden in N-Methylpyrrolidinon (NMP) aufgelöst. Danach wird zur Lösung der Vernetzer  $\alpha,\omega$ -Diiodbutan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast und wie in Beispiel 1 zu einer Membran verarbeitet.

Diese Membran hat nach der Nachbehandlung einen höheren IEC als die Kontrolle ohne das funktionalisierte Schichtsilikat.

### 3. Ausführungsbeispiel

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,8 meq SO<sub>2</sub>Cl/g) und PSUSO<sub>2</sub>Li (IEC=1,95 meq SO<sub>2</sub>Li/g) (Polymerstrukturen siehe Abb. 2) und mit Zirkonylchlorid behandelter Montmorillonit werden in Dimethylsulfoxid (DMSO) aufgelöst.

Die Auflösung findet in folgender Reihenfolge statt: Zuerst wird Montmorillonit K10 in DMSO suspendiert und mit 10%Gew. Zirkonylchlorid bezogen auf die Gesamtmembranmenge versetzt. Danach werden die anderen Polymerkomponenten hinzugegeben. Danach wird zur Lösung der Vernetzer  $\alpha,\omega$ -Diiodbutan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast. Ein dünner Film der Polymerlösung wird auf einer Glasplatte ausgerakelt. Die Glasplatte wird in einen Vakuumtrockenschrank gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schließlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank entnommen und abgekühlt. Der Polymerfilm wird unter Phosphorsäure von der Glasplatte abgelöst und ca. 10 Stunden in Phosphorsäure bei einer Temperatur zwischen 30 und 90°C gelagert und danach gegebenenfalls noch in 10%iger Salzsäure und dann in vollentsalztem Wasser bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Stunden hydrolysiert/nachbehandelt.

## ANSPRÜCHE

von Teil 1 = 10024575-1

1. Kovalent vernetztes Polymer oder kovalent vernetzte Polymermembran, bestehend aus einem oder mehreren Polymeren, die die folgenden funktionellen Gruppen tragen können ( $M = \text{Hal (F, Cl, Br, I), OR, NR}_2$ ;  $R = \text{Alkyl, Hydroxyalkyl, Aryl}$ ; ( $\text{Me} = \text{H, Li, Na, K, Cs}$  oder andere Metallkationen oder Ammoniumionen):

- a) Vorstufen von Kationenaustauscherguppen;  $\text{SO}_2\text{M}$  und/oder  $\text{POM}_2$  und/oder  $\text{COM}$
- b) Sulfinatgruppen  $\text{SO}_2\text{Me}$

und die mittels folgenden organischen Verbindungen kovalent vernetzt sein können:

a) di- tri- oder oligofunktionellen Halogenalkanen oder Halogenaromaten, die mit Sulfinatgruppen  $\text{SO}_2\text{Me}$  zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind ( $Y = \text{Vernetzungsbrücke, } X = \text{Hal (F, Cl, Br, I), OR, } Y = \text{-(CH}_2\text{)}_x\text{-; -Arylen-; -(CH}_2\text{)}_x\text{-Arylen-; CH}_2\text{-Arylen-CH}_2\text{-, } x = 3\text{-}12$ ): Polymer- $\text{SO}_2\text{-Y-SO}_2\text{-Polymer}$

und/oder

b) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten:  $\text{Hal-(CH}_2\text{)}_x\text{-NHR}$ , die auf der einen Seite ( $\text{Hal-}$ ) mit Sulfinatgruppen  $\text{SO}_2\text{Me}$  zur Reaktion gebracht worden waren, und auf der anderen Seite ( $\text{-NHR}$ ) mit  $\text{SO}_2\text{M}$ -Gruppen, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer- $\text{SO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_x\text{-NR-SO}_2\text{-Polymer}$

und/oder

c) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten:  $\text{NHR-(CH}_2\text{)}_x\text{-NHR}$ , die mit  $\text{SO}_2\text{Me}$ -Gruppen zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer- $\text{SO}_2\text{-NR-(CH}_2\text{)}_x\text{-NR-SO}_2\text{-Polymer}$

2. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er aus folgenden Polymeren zusammengesetzt ist:

- a) einem Polymer mit wenigstens  $\text{SO}_2\text{M}$ -Gruppen
- b) einem Polymer mit wenigstens  $\text{SO}_2\text{Me}$ -Gruppen

3. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einem Polymer besteht, das folgende Gruppen enthält:  $\text{SO}_2\text{M}$ -Gruppen und  $\text{SO}_2\text{Me}$ -Gruppen.

4. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das die funktionellen Gruppen tragende Grundpolymer

oder die die funktionellen Gruppen tragenden Grundpolymere ausgewählt sind aus der Gruppe der Polyethersulfone, Polysulfone, Polyphenylsulfone, Polyetherethersulfone, Polyetherketone, Polyetheretherketone, Polyphenylenether, Polydiphenylphenylenether, Polyphenylensulfide oder Copolymere sind, die mindestens eine dieser Komponenten enthalten.

5. Kovalent und ionisch vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Grundpolymere folgende Polymere bevorzugt sind: Polysulfone, Polyphenylenether oder andere lithierbare Polymere.

6. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Vernetzer bevorzugt werden:  
 $\text{Hal}-(\text{CH}_2)_x\text{-Hal}$  oder  $\text{Hal-CH}_2\text{-Phenylen-CH}_2\text{-Hal}$  ( $x=3-12$ ,  $\text{Hal}=\text{F, Cl, Br, I}$ ).

7. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die  $\text{SO}_2\text{M-}$  und/oder  $\text{POM}_2\text{-}$  und/oder  $\text{COM-}$ Gruppen des Polymers/der Polymer(blend)membran durch folgende Nachbehandlung(en) zu den jeweiligen Kationenaustauschergruppen  $\text{SO}_3\text{Me}$  und/oder  $\text{PO}_3\text{Me}_2$  und/oder  $\text{COOMe}$  ( $\text{Me}=\text{H, Li, Na, K, Cs}$  oder andere Metallkationen oder Ammoniumionen) hydrolysiert werden:

- a) in 1 bis 50 Gew%iger wässriger Lauge bei  $T=\text{RT-95}^\circ\text{C}$
- b) in vollentsalztem Wasser bei  $T=\text{RT-95}^\circ\text{C}$
- c) in 1 bis 50 Gew%iger wässriger Mineralsäure bei  $T=\text{RT-95}^\circ\text{C}$
- d) in vollentsalztem Wasser bei  $T=\text{RT-95}^\circ\text{C}$

Dabei kann ggf. einer oder mehrere der Nachbehandlungsschritte ausgelassen werden.

8. Verfahren zur Herstellung von kovalent vernetzten Polymeren, Polymerblends oder Polymer(blend)membranen nach den Ansprüchen 1-7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymere gleichzeitig oder nacheinander in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel, das ausgewählt ist aus N,N-Dimethylformamid (DMF), N,N-Dimethylacetamid (DMAc), N-Methylpyrrolidinon (NMP), Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Sulfolan, aufgelöst werden, danach der Vernetzer zugegeben wird, danach der Vernetzer durch Rühren in der Polymerlösung homogen verteilt wird, danach die Polymerlösung filtriert wird, danach die Polymerlösung entgast wird, danach die Polymerlösung als dünner Film auf einer Unterlage (Glasplatte, Metallplatte, Gewebe, Vlies etc.) gespreitet wird, danach das Lösungsmittel durch Erhitzen auf 80 bis  $130^\circ\text{C}$  und/oder durch Anlegen von Unterdruck oder im Umlufttrockner entfernt wird, danach der Polymerfilm gegebenenfalls von der Unterlage abgelöst wird, danach der Polymerfilm folgendermaßen nachbehandelt wird:

- a) in 1 bis 50 Gew%iger wässriger Lauge bei T=RT bis 95°C
- b) in vollentsalztem Wasser bei T=RT bis 95°C
- c) in 1 bis 50 Gew%iger wässriger Mineralsäure bei T=RT bis 95°C
- d) in vollentsalztem Wasser bei T=RT bis 95°C

Dabei kann ggf. einer oder mehrere der Nachbehandlungsschritte ausgelassen werden.

- 9. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 zur Gewinnung von Energie auf elektro-chemischem Weg.
- 10. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 als Bestandteil von Membranbrennstoffzellen (H<sub>2</sub>- oder Direktmethanol-Brennstoffzellen) bei Temperaturen von 0 bis 180°C.
- 11. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in elektrochemischen Zellen.
- 12. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in sekundären Batterien
- 13. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in Elektrolysezellen.
- 14. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in Membrantrennprozessen wie Gastrennung, Pervaporation, Perstraktion, Umkehrosmose, Elektrodialyse, und Diffusionsdialyse.

## ANSPRÜCHE

von Teil 2

1. Kovalent vernetzter Komposit oder kovalent vernetzte Komposit-Polymermembran, bestehend aus einem oder mehreren Polymeren und Gerüst- und/oder Schichtsilikaten.  
Die Gerüst- und/oder Schichtsilikate können sowohl funktionalisiert, als auch nicht funktionalisiert vorliegen.  
Die Polymere sind gekennzeichnet, dadurch daß sie die folgenden funktionellen Gruppen tragen können ( $M = \text{Hal (F, Cl, Br, I), OR, NR}_2$ ;  $R = \text{Alkyl, Hydroxyalkyl, Aryl}$ ; ( $\text{Me} = \text{H, Li, Na, K, Cs}$  oder andere Metallkationen oder Ammoniumionen):
  - a) Vorstufen von Kationenaustauschergruppen:  $\text{SO}_2\text{M}$  und/oder  $\text{POM}_2$  und/oder  $\text{COM}$
  - b) Sulfinatgruppen  $\text{SO}_2\text{Me}$und die mittels folgenden organischen Verbindungen kovalent vernetzt sein können:
  - a) di- tri- oder oligofunktionellen Halogenalkanen oder Halogenaromaten, die mit Sulfinatgruppen  $\text{SO}_2\text{Me}$  zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind ( $Y = \text{Vernetzungsbrücke, } X = \text{Hal (F, Cl, Br, I), OR, } Y = \text{-(CH}_2\text{)}_x\text{-; -Arylen-; -(CH}_2\text{)}_x\text{-Arylen-; CH}_2\text{-Arylen-CH}_2\text{-, } x = 3-12$ ):  $\text{Polymer-SO}_2\text{-Y-SO}_2\text{-Polymer}$   
und/oder
  - b) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten:  $\text{Hal-(CH}_2\text{)}_x\text{-NHR}$ , die auf der einen Seite ( $\text{Hal-}$ ) mit Sulfinatgruppen  $\text{SO}_2\text{Me}$  zur Reaktion gebracht worden waren, und auf der anderen Seite ( $\text{-NHR}$ ) mit  $\text{SO}_2\text{M}$ -Gruppen, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind:  $\text{Polymer-SO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_x\text{-NR-SO}_2\text{-Polymer}$   
und/oder
  - c) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten:  $\text{NHR-(CH}_2\text{)}_x\text{-NHR}$ , die mit  $\text{SO}_2\text{Me}$ -Gruppen zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind:  $\text{Polymer-SO}_2\text{-NR-(CH}_2\text{)}_x\text{-NR-SO}_2\text{-Polymer}$
2. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er aus folgenden Polymeren zusammengesetzt ist:
  - a) einem Polymer mit wenigstens  $\text{SO}_2\text{M}$ -Gruppen
  - b) einem Polymer mit wenigstens  $\text{SO}_2\text{Me}$ -Gruppen
3. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einem Polymer besteht, das folgende Gruppen enthält:  $\text{SO}_2\text{M}$ -Gruppen und  $\text{SO}_2\text{Me}$ -Gruppen.

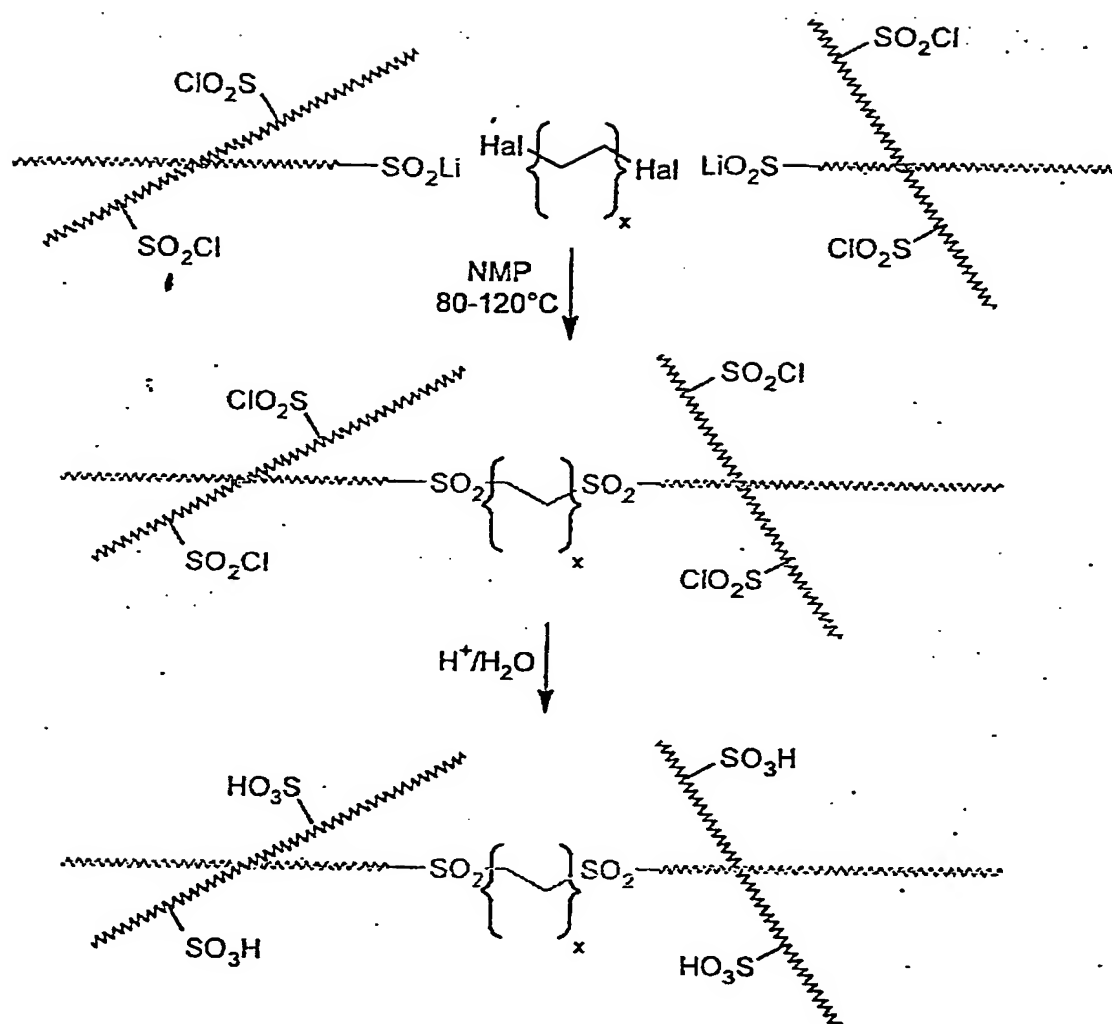


Abb. 1: Kovalente Vernetzung eines Polymersulfinat-Polymersulfonchlorid-Blends mit einem  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkan, und nachfolgende Hydrolyse zum kovalent vernetzten Polymersulfonsäure-Blend

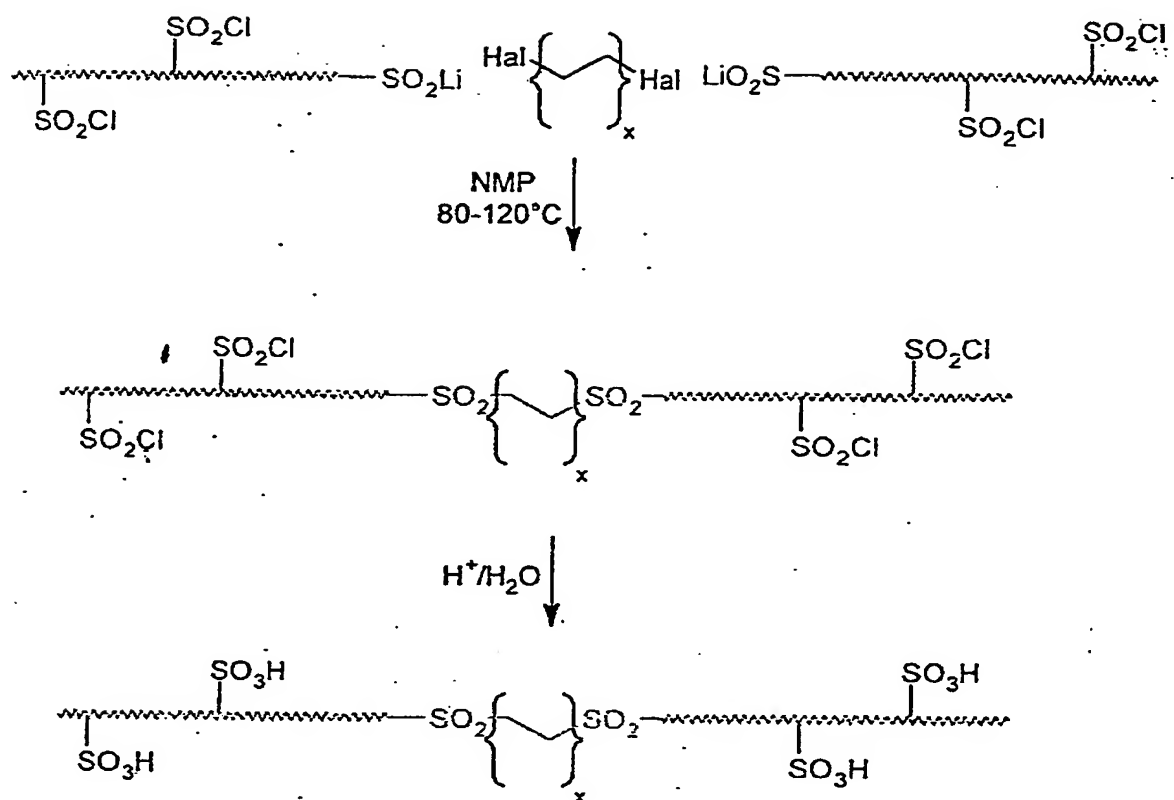


Abb. 2: Kovalente Vernetzung eines Polymers, das Sulfinat- und Sulfochlorid-Gruppen enthält, mit einem  $\alpha,\omega$ -Dihaloalkan, und nachfolgende Hydrolyse zum kovalent vernetzten Polymersulfonsäure-Ionomeren

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 01/05826

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J5/22 H01M8/10 H01M2/16 B01D71/06 H01B1/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J B01D H01M H01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 28292 A (ARMAND MICHEL ;UNIV MONTREAL (CA); ACEP INC (CA); CHOQUETTE YVES ()) 10 June 1999 (1999-06-10) claims 1-66	1
X	WO 00 15691 A (CHARNOCK PETER ;VICTREX MFG LTD (GB); WILSON BRIAN (GB); KEMMISH D) 23 March 2000 (2000-03-23) claims 1-35	1
A	US 5 429 759 A (ANDRIEU XAVIER ET AL) 4 July 1995 (1995-07-04) claims 1-12	1-28

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 March 2002

Date of mailing of the international search report

21/03/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5616 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Battistig, M



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 01/05826

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9928292	A	10-06-1999	EP 0968181 A1	05-01-2000
			WO 9928292 A1	10-06-1999
			JP 2002500678 T	08-01-2002
			US 2002009635 A1	24-01-2002
			WO 9940025 A1	12-08-1999
			EP 0971854 A1	19-01-2000
			JP 2001527505 T	25-12-2001
WO 0015691	A	23-03-2000	AU 5750999 A	03-04-2000
			EP 1112301 A1	04-07-2001
			WO 0015691 A1	23-03-2000
US 5429759	A	04-07-1995	FR 2695131 A1	04-03-1994
			AT 156937 T	15-08-1997
			CA 2105231 A1	02-03-1994
			DE 69313063 D1	18-09-1997
			DE 69313063 T2	11-12-1997
			EP 0591014 A1	06-04-1994
			ES 2105164 T3	16-10-1997
			JP 6196016 A	15-07-1994

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ionales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/05826

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08J5/22 H01M8/10 H01M2/16 B01D71/06 H01B1/12

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08J B01D H01M H01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete laßen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 28292 A (ARMAND MICHEL ; UNIV MONTREAL (CA); ACEP INC (CA); CHOQUETTE YVES ( ) 10. Juni 1999 (1999-06-10) Ansprüche 1-66	1
X	WO 00 15691 A (CHARNOCK PETER ; VICTREX MFG LTD (GB); WILSON BRIAN (GB); KEMMISH D) 23. März 2000 (2000-03-23) Ansprüche 1-35	1
A	US 5 429 759 A (ANDRIEU XAVIER ET AL) 4. Juli 1995 (1995-07-04) Ansprüche 1-12	1-28

☐ Wenn Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu unterbreiten

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

Die folgenden Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*I\* Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll (nicht die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie z.B. Priorität))
- \*TF\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*TF\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. März 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/03/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Battistig, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05826

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9928292 A	10-06-1999	EP 0968181 A1	05-01-2000
		WO 9928292 A1	10-06-1999
		JP 2002500678 T	08-01-2002
		US 2002009635 A1	24-01-2002
		WO 9940025 A1	12-08-1999
		EP 0971854 A1	19-01-2000
		JP 2001527505 T	25-12-2001
WO 0015691 A	23-03-2000	AU 5750999 A	03-04-2000
		EP 1112301 A1	04-07-2001
		WO 0015691 A1	23-03-2000
US 5429759 A	04-07-1995	FR 2695131 A1	04-03-1994
		AT 156937 T	15-08-1997
		CA 2105231 A1	02-03-1994
		DE 69313063 D1	18-09-1997
		DE 69313063 T2	11-12-1997
		EP 0591014 A1	06-04-1994
		ES 2105164 T3	16-10-1997
		JP 6196016 A	15-07-1994

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**